

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Keemia instituut

Vahur Steinberg

HAPNIKU REDUTSEERUMISE UURIMINE VOLFRAMKARBIIDIST SÜNTEESITUD  
ALUSMATERJALILE SADESTATUD RUTEENIUMI JA PLAATINA/RUTEENIUMI  
KATALÜSAATORITEL

Bakalaureusetöö

Juhendaja: Ph.D Eneli Härk

Tartu 2013

# Sisukord

Sissejuhatus .....	3
1. Kirjanduse ülevaade.....	4
1.1 Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelement .....	4
1.2 Elektrilise kaksikkihi ehitus.....	6
1.3 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS) meetod.....	8
1.4 Pöörleva ketaselektroodi meetod.....	9
1.5 Tsüklilise voltamperomeetria meetod .....	10
1.6 Skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) meetod.....	12
1.7 Transmissioon-elektronmikroskoopia (TEM) meetod .....	13
2. Eksperimendi metoodika .....	15
2.1 C(WC) 1100°C süntees .....	15
2.2 RuC(WC) 1100°C süntees.....	15
2.3 PtC(WC) 1100°C süntees .....	16
2.4 PtC ja RuC segu valmistamine .....	16
2.5 Elektroodi valmistamine.....	16
2.6 Elektrokeemiliste mõõtmiste metoodika .....	17
3. Tulemused ja arutelu.....	19
3.1 Materjalide füüsikaline karakteriseerimine .....	19
3.2 Hapniku elektrokeemilise redutseerumise seaduspärasuste analüüs ja kineetiliste parameetrite määramine .....	21
3.3 Impedantsspektroskoopia tulemused .....	24
Kokkuvõte .....	26
Summary .....	27
Kasutatud kirjandus.....	28
Lisad .....	31

## Sissejuhatus

Viimasel ajal on intensiivistunud kütuseelementide arendamine seoses suurenenud vajadusega leida energiatõhusamaid kütuse muundamise seadmeid. Akusid, patareisid, päikesepaneele, tuulegeneraatoreid, kõrgetemperatuurseid kütuseelemente ja madalatemperatuurseid polümeerelektrolüütmembraan kütuseelemente (PEMFC) peetakse potentsiaalseteks energiamuunduriteks tulevikus. PEMFC on teiste eelpool nimetatud muundurite ees märgatavaid eeliseid: kõrge kasutegur, reostab keskkonda väga vähe ja töötab madalatel temperatuuridel. Kõik eelpool toodu muudab PEMFC paljutõotavaks energia muundamise seadmeks portatiivsetes ja statsionaarsetes masinates [1-3]. PEMFC efektiivsust ja seega rakendatavust piirab aga enim hapniku redutseerumisreaktsiooni kiiruse (ORR) aeglus. Sellest tulenevalt otsitakse hetkel PEMFC katoodides kasutatavatele materjalidele sobivaid alternatiive. Täiustatud katoodimaterjalidel oleks oluline mõju kütuseelementide energia muundamise efektiivsusele [4-7]. Uuritud on erinevaid poorseid ja ka mikromesopoorseid karbiidset päritolu süsinikke [8-19], millel on suur eripind ja kontrollitud poorijaotus [10, 11, 14, 16-18, 20]. Hea katalüsaatori saamiseks on vaja süsinikkandjaid modifitseerida plaatina, plaatina-ruteeniumi sulami või muude sulamitega, vähendamaks hapniku redutseerumise ülepinget [2, 4, 5, 8, 9, 13, 14, 19, 21].

Eelnevate uuringute käigus on välja selgitatud, et  $\alpha$ -volframkarbiidist ( $\alpha$ -WC) valmistatud süsinik, mis on saadud  $\alpha$ -WC töötlemisel klooriga kõrgel temperatuuril, on huvipakkuvaks ja sobivaks süsiniksubstraadiks PEMFCs kasutatavatele katalüsaatoritele [11, 20]. Antud süsiniku modifitseerimine erinevate metallide ja metallide binaarsete nanostruktuursete klastritega alandab hapniku redutseerumise ülepinget ja seega tõstab oluliselt kütuseelementide efektiivsust. [2, 11, 19, 20, 21]

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida  $\alpha$ -WC pulbrist sünteesitud (kloreerimise temperatuuril 1100°C) süsinikule [11, 20] sadestatud ruteeniumi nanoosakeste mõju ORR kineetikale 0,5 M väävelhappe vesilahuses. Tulemusi võrreldi samadel tingimustel mõõdetud alusmaterjalina kasutatud süsinikkandjast valmistatud elektroodi andmetega. Samuti uuriti elektroodimaterjali, mis moodustus nimetatud süsinikmaterjali eraldiseisval plaatina ja ruteeniumiga aktiveerimisel ja nende omavahelisel segamisel, ning tulemusi võrreldi kirjanduse andmetega [2, 11, 21].

# 1. Kirjanduse ülevaade

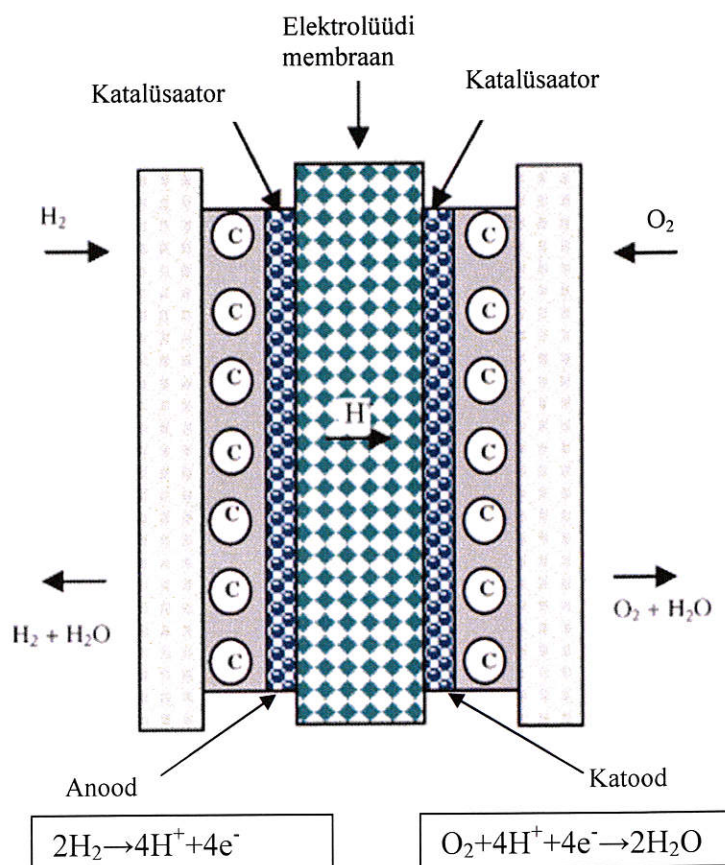
## 1.1 Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelement

Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelement on vesinikul ja hapnikul töötav energiaallikas, mida eristab teistest kütuseelementidest prootonjuhtmembraani kasutamine ning madal töötemperatuur (kuni 100°C [4]).

Membraanis toimub  $H^+$  ülekanne.

PEMFC töö põhineb vesiniku oksüdeerumisel anoodil, mille käigus saadakse prootonid ja elektronid, mis liiguvad katoodile erinevaid teid pidi: prootonid läbi elektrolüüdina kasutatava polümeerse membraani ja elektronid läbi välise vooluahela.

Katoodil toimub omakorda prootonite reaktsioon hapnikuga ning lõpp-produktiks on vesi. Sellise süsteemi teoreetiline maksimaalne ühikraku potentsiaal on 1,229 V (nelja elektroonse hapniku redutseerumise korral,



Joonis 1. PEMFC ehituse skeem. [22]

25°C juures) [12], kuid praktikas jäävad potentsiaali maksimaalsed väärtused enamasti vahemikku 0,5 kuni 1,0 V. See on tingitud peamiselt hapniku redutseerumise ülepingest kuid ka vesiniku oksüdeerumise ülepingest ja oomilisest pingelangusest polümeerelektrolüüdis. Eelpoolnimetatud ülepinged ja oomiline pingelangus vähendavad elemendi efektiivsust ning reaalse PEMFCde kasutegur on 35-60% [12].

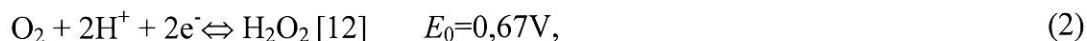
PEMFC suurimad eelised on kompaktsus, mis võimaldab seda kasutada pea igal pool (mobiiltelefonid, sõidukid, raskesti ligipääsetavatel aladel elektriallikana), ja vähene keskkonna saastamine, kuna lõpp-produktideks ei ole CO, CO<sub>2</sub> ega ka SO<sub>x</sub>. PEMFC eelisteks on ka vaiksus, töökindlus (puuduvad liikuvad osad) ja teda on lihtne käivitada. Kuid PEMFCd pole laialdaselt kasutusse jõudnud kõrge maksumuse tõttu, kuna koostisosadena kasutatakse kalleid materjale.



PEMFC suurimaks probleemiks on hapniku reduseerimisprotsessi aeglus katoodil [4-9]. Summaarselt toimub hapniku redutseerumine vesilahustes kahe või nelja elektroonse reaktsioonitee kaudu [2, 11, 12] ( $E_0$ - elektroodi standardpotentsiaal):



Kahe elektroonse ehk peroksiidi reaktsiooni mehhanismil tekib happelises keskkonnas vesinikperoksiid:



mis võib edasi redutseeruda



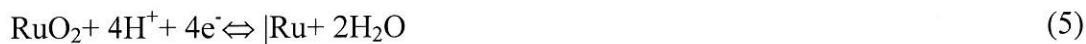
või katalüütiliselt disproportsioneeruda:



ORRi uurides on leitud, et Vulcan XC-72R-il, klaassüsinikul, pürolüütiliselt töödeldud grafiidil, booriga dopeeritud teemandil ja teistel süsinikkandjatel kulgeb ORR valdavalt kahe elektroonse protsessi teel nii happelises kui ka aluselises vesikeskkonnas [8, 9, 12, 13]. Sõltuvalt elektroodi materjalist, elektrolüüdi lahuse kontsentratsioonist, elektroodi potentsiaalist ja teistest tingimustest kulgeb hapniku redutseerumine erineva reaktsioonimehhanismi teel (reaktsioonimehhanismid 1-4).

Mõõtmised Vulcan XC-72R-l, C(VC)-l, C(Mo<sub>2</sub>C)-l, C(TiC)-l ja teistel karbiidest päritolu süsinikmaterjalidel näitavad, et hapniku redutseerumise ülepinge ja reaktsiooni mehhanism sõltub oluliselt alusmaterjali valikust [2, 11, 12, 18, 19, 21]. ORR katalüütilise efektiivsuse tõstmiseks modifitseeritakse alusmaterjale erinevate väärismetallide ja nende sulamitega [23, 24, 25]. Väga laialt on levinud Ru-l, Pt-l ja Pt-Ru sulamil põhinevate katalüsaatorite kasutamine ning senised uuringud on näidanud, et nende kasutamine tõstab küll oluliselt alusmaterjalide katalüütilist aktiivsust ning on mõjutatud mõningal määral alusmaterjali omadustest. Neljaelektroonne hapniku redutseerumine toimub peamiselt plaatina-metallidel ning on eelistatud katoodi materjali koostisosana.

Kirjanduses on välja pakutud, et hapniku redutseerumine ruteeniumiga modifitseeritud materjalide korral võiks toimuda ruteeniumi nanoklastritel mehhanismide 5, 6 alusel



Ru, Pt ja Pt-Ru sulamid on kallimad enamikust muudest materjalidest [1, 4-9, 19] ning lisaks tundlikud ka erinevate katalüsaatorimürkide suhtes (nagu näiteks CO, aldehüüdid) [7, 19, 26]. Kõrget hinda on püütud vähendada suurendades katalüsaatori eripinda, läbi selle on võimalik saavutada sama efektiivsus väiksema ainekuluga. Lisaks otsitakse aktiivselt uusi efektiivseid vastupidavamaid ja odavamaid katalüsaatori materjale [1, 4-9]. Samuti on probleemiks see, et prootonjuhtmembraan laseb läbi hapnikku ja seega vähendab kütuseelemendi efektiivsust, kuna hapnik reageerib prootoniga membraanis ning see vähendab omakorda voolutugevust välises vooluahelas.

## 1.2 Elektrilise kaksikkihi ehitus

Elektroodi ja elektrolüüdi lahuse piirpinnal ja selle läheduses tekib laetud osakeste ja solvendi molekulide dipoolmomentide kindel orientatsioon ja jaotus. Elektroodilähedase kihi omadused erinevad ülejäänud lahuse omadustest ja seetõttu nimetatakse seda kihti elektriliseks kaksikkihiks (ekk, joonis 2). Heterogeensete süsteemide korral sõltub laenguülekandekiirus oluliselt faasidevahelisel piirpinnal moodustunud elektrilise kaksikkihi ehitusest [27]. Ekk ehitus on esimeses lähenduses sarnane tavalise kondensaatori ehitusega ja omab teatud mahtuvust. Erinevalt tavalise kondensaatori mahtuvusest on ekk mahtuvus ja ehitus sõltuv elektroodi potentsiaalist [27, 28].

Elektroodil tekib elektriline laengujaotus ning sõltuvalt sellest koguneb laeng (laengutihedusega  $\sigma^M$ ) elektroodi pinna lähedale väga õhukesse kihti ( $<0.1 \text{ \AA}$ ). Elektrolüüdis on aga laengujaotus palju keerulisema ülesehitusega. Elektroodile kõige lähemal, niinimetatud sisemises kihis, on spetsiifiliselt adsorbeerunud molekulid või ioonid, mille laengutsentrid on elektroodist kaugusel  $X_1$  ja seda tasandit nimetatakse sisemiseks Helmholtzi tasandiks (joonis 2). Selle tasandi laengutiheduseks on  $\sigma^i$  ja see sõltub lisaks potentsiaalile veel tugevalt lahustunud ionidest ning nende kontsentratsioonist, elektroodi materjalist ning selle kristallograafilisest orientatsioonist. Solvateeritud ioonid saavad elektroodile läheneda vaid teatud kaugusele ja ei saavuta kontakti elektroodi pinnaga oma solvaatkatte tõttu. Näilist tasandit, mille moodustavad elektroodile lähenenud solvateeritud ioonid, nimetatakse välimiseks Helmholtzi tasandiks (kaugusel  $X_2$  joonisel 2). Neid ioone nimetatakse ka

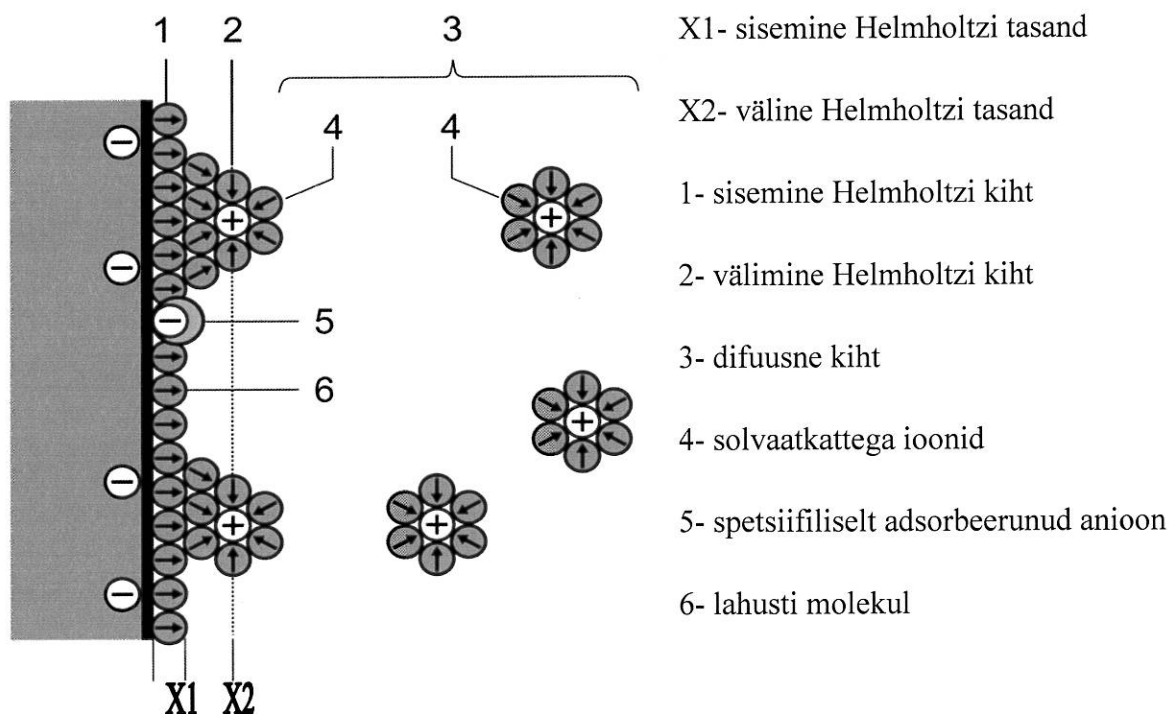
mittespetsiifiliselt adsorbeerunuteks, sest nad on elektroodiga seotud ainult kulooniliste tõmbejõududega. Soojusliikumise tõttu lahuses on solvaatkattega ioonid ruumis jaotunud ning moodustavad niinimetatud difuusse kihi, mis ulatub välimisest Helmholtzi tasandist lahuse sisemusse. Difuusse kihi laengutiheduseks on  $\sigma^d$  ja seega ekk kogulaeng on  $\sigma^S$ , mis avaldub:

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M. [28] \quad (7)$$

Kui ekk-s puuduvad spetsiifiliselt adsorbeerunud ioonid, siis on ekk mahtuvus avaldatav nagu kahe jadamisi ühendatud kondensaatori mahtuvus:

$$\frac{1}{C_{ekk}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (8)$$

kus  $C_{ekk}$  on ekk kogumahtuvus,  $C_H$ - välimise Helmholtzi kihi (tiheda kihi) mahtuvus ja  $C_D$ - difuusse kihi mahtuvus.



Joonis 2. Elektrilise kaksikkihi ehitus, kui anioonid on spetsiifiliselt adsorbeerinud negatiivselt laetud pinnal [28].

Ekk ehitus ja mahtuvus omavad olulist mõju elektrokeemilisele kineetikale ja seega peab seda arvesse võtma. Näiteks võib ekk laadumise vool olla suurem kui laenguülekanne (niinimetatud Faraday) protsessidest põhjustatud vool, mis tekib elektroodidel redutseerumis- või oksüdeerimisprotsessidel. [28]

### 1.3 Elektrokeemiline impedantspektroskoopia (EIS) meetod

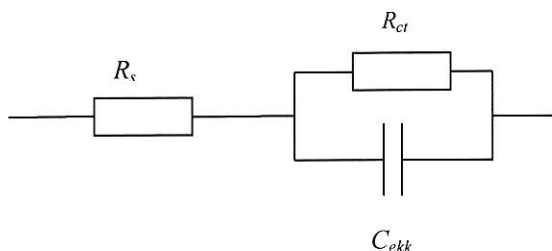
Elektrokeemiline impedantspektroskoopia on viimastel aastakümnetel muutunud üha populaarsemaks elektrodiprotsesside ja elektrilise kaksikkihi mahtuvuse uurimise meetodiks. EIS võimaldab eksperimentaalselt mõõta süsteemi komplekstakistust laias vahelduvvoolu sageduste vahemikus, tänu millele saab rakendatud potentsiaalil lahutada ja eristada füüsikalisi ning keemilisi protsesse. EIS-i kasutatakse erinevate pinnakatete, patareide, kütuseelementide ja korrosiooni uurimisel. EIS uurib süsteemi käitumist perioodilise väikeseamplituudse vahelduvvoolu rakendamisel. Mõõtmised viiakse läbi erinevatel vahelduvvoolu sagedustel. [28, 29]

Joonisel 3 toodud elektrokeemilise süsteemi impedants  $Z(f)$  esitatakse kujul:

$$Z(f) = Z'(f) + jZ''(f) = R + \frac{1}{j2\pi fC} = R - j\frac{1}{2\pi fC}, \quad (9)$$

kus impedantsi reaali- ja imaginaarosa on vastavalt  $Z' = R$  ja  $Z'' = -\frac{1}{2\pi fC}$  ( $R$ - aktiivtakistus,  $j$ - imaginaarühik,  $f$ - vahelduvvoolu sagedus,  $C$ - süsteemi mahtuvus). Impedantsi moodul on seega:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{2\pi fC}\right)^2}. \quad (10)$$



Joonis 3. Ekvivalentsskeem, mis kirjeldab protsesse piirpinnal elektrod|elektrolüüt. [30]

Süsteemi, mille ekvivalentsskeem on esitatud joonisel 3, impedants on arvutatav valemiga:

$$Z(f) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + j2\pi fC_{ekk}}, \quad (11)$$

kus  $R_s$ - elektrolüüdi takistus ja  $R_{ct}$ - laenguülekanne takistus.

Impedantsi mõõtmisel sageduste domeenis kasutatakse eri sagedustel mõõdetud signaali analüsaatorit (FRA). Vastavad instrumendid registreerivad süsteemi vastuse rakendatud potentsiaalil ja sagedusel. Saadav signaal korrutatakse võrdlussignaali (sama sagedusega) siinus- või koosinusfunktsiooniga ning integreeritakse üle ühe või enama lainepikkuse:

$$Re(E) = f \int_0^{1/f} E \sin(2\pi ft + \theta) \sin(2\pi ft) dt = \frac{E}{2} \cos(\theta) \quad (12)$$

ja

$$Im(E) = f \int_0^{1/f} E \sin(2\pi ft + \theta) \sin(2\pi ft) dt = \frac{E}{2} \sin(\theta). \quad (13)$$

$Re(E)$  ja  $Im(E)$ - vastavalt potentsiaali reaali- ja imaginaarosa,  $\theta$ - faasinurk,  $t$ -aeg [29].

Vastavad integraalid annavad tulemuseks mõõdetud signaali reaali- ja imaginaarosa. Suurendades perioodi, üle mille integreeritakse, väheneb ka müra olulisus. Saadud tulemustest on võimalik leida süsteemi iseloomustavad impedantsi reaali- ja imaginaarosa, mis annavad teavet süsteemis toimuvate protsesside kohta: elektrolüüdi takistus, ekk mahtuvus. [11, 18, 29]

#### 1.4 Pöörleva ketaselektroodi meetod

Pöörleva ketaselektroodi meetod on kujunenud üheks sagedasti kasutatavaks meetodiks elektrokeemiliste reaktsioonide mehhanismi ja kineetika uurimisel [27]. Ketaselektrood kujutab endast isolatsioonimaterjaliga (näiteks tefloniga) ümbritsetud kettakujulist elektroodi, mille pöörlemiskiirust ümber oma telje on võimalik rotaatoriga muuta. Selle meetodi eeliseks on võimalus eristada mõõdetud voolu kineetilist ja difusioonilist komponenti- see põhineb Koutecky-Levich'i võrrandil [27]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (14)$$

kus  $j$  on mõõdetud voolutihedus,  $j_k$ - voolutiheduse kineetiline komponent,  $j_d$ - voolutiheduse difusiooniline komponent.

Elektroodi pöörlemisel paisatakse vedelik, mis puutub kokku elektroodi töötava otspinnaga, tsentrifugaaljõudude toimel elektroodi äärtele ning asendatakse elektroodi keskelt tuleva uue lahusega.



Hüdrodünaamikast tuleneb, et sellistes tingimustes moodustub laminaarse voolurežiimi korral elektroodilähedases kihis konstantse paksusega difusioonikiht, kus toimub sujuv vedeliku liikumiskiiruse kahanemine kuni nullini elektroodi pinnal. Seega, mida lähemale elektroodi pinnale, seda suurem on difusiooni roll reageeriva aine ülekandes. See tähendab, et osakeste kontsentratsioonijaotuse elektroodilähedases kihis määrab difusioon liikuvus lahuses. Kontsentratsioonijaotust elektroodilähedases kihis kauguse  $x$  muutumisel kirjeldab matemaatiliselt kiiresti sumbuva rea võrrand. Kui diferentseerida seda funktsiooni ja saadud osatuletise avaldis asetada difusioonikineetika võrrandisse

$$j = -nF(j_d)_{x=0} = nFD\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}, \quad (15)$$

saame Levich'i võrrandi:

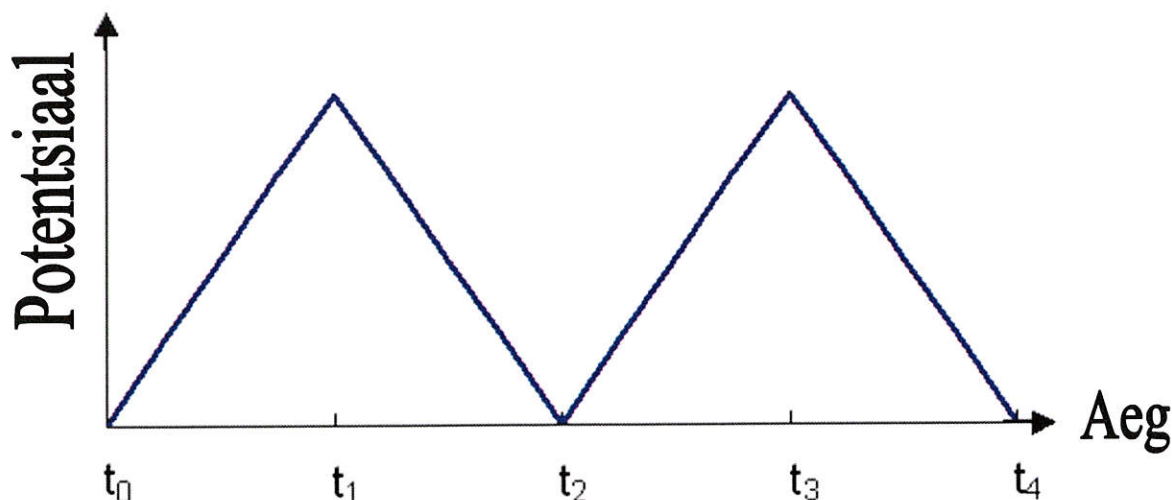
$$j_d = 0,62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\vartheta^{-1/6}c. \quad [27] \quad (16)$$

Valemites 15, 16 on  $n$  reaktsioonis üleminevate elektronide arv,  $D$ - aine difusioonikoefitsient (hapniku korral  $2,2(2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ),  $c$ - aine kontsentratsioon lahuses ( $\text{O}_2$  korral  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$  0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahuses  $25^\circ\text{C}$  juures),  $\omega$ - elektroodi pöörlemiskiiruse nurksagedus,  $\vartheta$ - lahuse kinemaatiline viskoossus ( $0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) ja  $F$ - Faraday arv ( $96485,3 \text{ C/mol}$ ) [2, 11, 18, 19, 21, 23]. On leitud, et segamine ei muuda polarisatsioonikõvera kuju, kuid suurendab tunduvalt piirilise difusioonvoolu väärtust ja vähendab statsionaarse seisundi saavutamiseks kuluvat aega [27].

Difusioonlimitatsiooni korral on  $i_d$  lineaarselt sõltuv  $\omega^{0.5}$ -st. Kui limiteerivaks staadiumiks on laenguülekanne, siis  $i_d$  ei tohiks sõltuda nurksagedusest [27]. Samuti on võimalik leida heterogeense reaktsiooni kiiruskonstanti ( $k$ ) ning järku, laenguülekandekoefitsenti ( $\alpha$ ) ja muid reaktsiooni ning teisi süsteemi elektrokeemilisi parameetreid [27]. Seega saab pöörleva ketaselektroodi meetodit kasutada protsessi limiteeriva staadiumi väljaselgitamiseks.

### 1.5 Tsüklilise voltamperomeetria meetod

Tsükliline voltamperomeetria (CV) on üks kasutatavam mõõtmistehnika elektrokeemias [31]. Selle meetodi korral muudetakse elektrodipotentsiaali ( $E$ ) ajas lineaarselt (joonis 4) ning  $E$  muutusest tingitud vool on muutujaks. Selline mõõteviis on eriti sobilik võrdlemaks katood- ja anoodsuunalisi protsesse ning nende kineetikat.



Joonis 4. Elektroodi potentsiaali sõltuvus ajast tsüklilises voltamperomeetrias.

CV tehnikat esitlesid esmakordselt 1938. aastal L. A. Matheson ja N. Nichols ning teoreetiline käsitus anti 10 aastat hiljem J. E. B. Randelsi ja A. Ševicki poolt. CV tehnika arendati esialgu välja elavhõbeda tilkelektroodil toimuvate difusioon-limiteeritud protsesside jaoks. Pinnaprotsesside (limiteerib elektroodiprotsessi kiirus ja difusioon on ebaoluline) analüüsimiseks tahketel elektroodidel hakkasid CV meetodit kasutama Will ja Knorr, kes uurisid vesiniku ja hapniku adsorptsiooni väärismetallidel. Nende töödel põhinebki CV meetodi kasutamine kütuseelementide elektroodmaterjalide hapniku redutseerumise ning ka teiste pinnaga seotud nähtuste uurimisel. [31]

Eksperimentaalse mõõtmise käigus muudetakse potentsiaali võrdlus- ja tööelektroodi vahel ning voolutugevust mõõdetakse abi- ja tööelektroodi vahel. Joonistele kantakse enamasti voolutugevuse sõltuvus potentsiaalist, millel on näha, kuidas voolutugevus kasvab analüüdi redutseerumispotentsiaalile lähenedes ning selleni jõudes kahaneb järsult, sest oksüdeerija kontsentratsioon difuusses kihis langeb oluliselt. Kui redutseerumisreaktsioon on pöörduv, siis potentsiaali laotuskiiruse muutmisel vastupidiseks toimub sarnane voolu kasv oksüdeerumispotentsiaalini jõudmisel, kuid vool on vastupidise suunaga. Redutseerumis- ja oksüdeerumisvoolu maksimumid on sarnase kujuga, kui ei esine lähteainete või produktide adsorptsiooni. [28]

Isegi pöörduvad redokspaarid omavad teatud oksüdeerumise/redutseerumise polarisatsiooni ülepingat ja omavad seega teatud erinevust redutseerumis- ( $E_{pc}$ ) ja oksüdeerumispotentsiaalide ( $E_{pa}$ ) vahel ( $\Delta E_p$ ), mille põhjustavad analüüdi difusioonikiiruste erinevused ja laenguülekande aktivatsioonibarjäär. Kuigi reaalsetes süsteemides on  $\Delta E_p$

mõningal määral sõltuv uuritavast potentsiaalivahemikust, on ta alati ligilähedaselt kirjeldatav valemiga:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} = \frac{59}{n} \text{ mV (25°C juures)}, \quad (17)$$

kus  $R$ - universaalne gaasikontant ( $8,314 \text{ J/K} \times \text{mol}$ ) ja  $T$ - absoluutne temperatuur [24]. Samuti on ideaalselt pöörduvate reaktsioonide korral redutseerumise ja oksüdeerumise maksimumide suhe 1. Kui katseandmed erinevad teoreetilistest väärtustest, siis see annab süsteemi kohta lisainfot. Kahjuks on maksimumide voolutugevuste mõõtmine CV meetodil ebatäpne, sest sageli ei saa arvesse võtta ekk laadumisvoolu, mida selle meetodiga ei saa täpselt hinnata [24]. Seega ei saa selle meetodiga saadud oksüdeerumise ja redutseerumise maksimumide väärtusi kasutada kvantitatiivseks analüüsiks iseseisvalt. Seega tuleb CV meetodil saadud tulemusi kombineerida teiste meetoditega nagu EIS, mis võimaldab korrigeerida CV meetodiga saadud voolutugevusi [28].

### 1.6 Skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) meetod

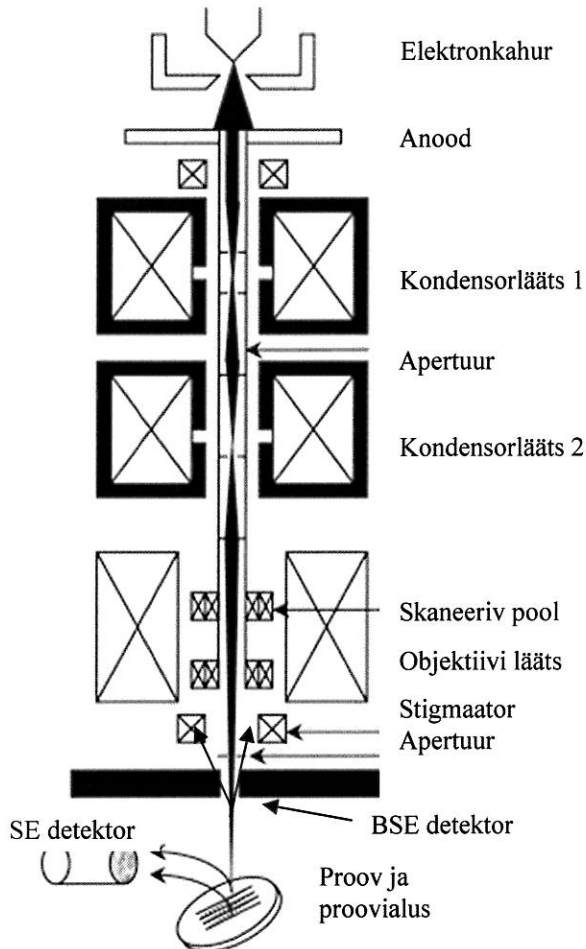
Skaneeriva elektronmikroskoobiga on võimalik iseloomustada uuritava objekti pinna topograafiat. Kujutise saamiseks skaneeritakse pinda kiirendatud elektronide kimbuga, mida nihutatakse üle terve pinna, ning registreeritakse signaalid, mis tekivad aine ja kiire interaktsioonil (sekundaarelektronid, tagasipeegeldunud elektronid, röntgenkiirgus). Joonisel 5 on toodud SEM seadme ülesehituse skeem.

Pinna topograafiast annavad täpsemat infot sekundaarelektronid, millel on madalam energia kui primaarkiire elektronidel. Madala energia tõttu pärinevad sellised elektronid pinnalähedastelt aatomitelt (enamasti kuni  $5 \text{ nm}$ ) ja nende hulk sõltub tugevalt objekti pinnatopograafiast antud punktis. Sekundaarelektronide kimp on tugevalt hajunud, kuid elektronid kogutakse kokku positiivselt pingestatud Faraday võrguga, mis juhib nad detektorisse. Sekundaarelektronide saagis sõltub vähe uuritava aine koostisest, jäädes  $0,1$  ümber (erandiks on süsinik C ( $0,05$ ) ja kuld Au ( $2,0$ )) [10, 32, 33].

Tagasipeegeldunud elektronid on primaarkiire elektronid, mis on proovis mitmeid kordi elastselt põrkunud ja väljuvad ainest suhteliselt vähe hajunult primaarkiire sihis. Tagasipeegeldunud elektronidel on kõrge energia ja nad võivad pärineda sügavamalt objektist kui sekundaarelektronid. Signaali tugevus sõltub aatomnumbrist: mida suurem on

aatomnumber, seda rohkem elektrone tagasi peegeldatakse, mis omakorda põhjustab koostise kontrasti. Signaali tugevust ja elektronide hajumist mõjutavad ka materjali terade suurus ja

kristallide orientatsioon. [10, 32, 33]



Joonis 5. SEM seadme ülesehituse skeem. [33]

lisatud Oxfordi EDS analüsaator ning EDS spektreid analüüsiti Aztec 1.0 tarkvaraga. Mõõtmised tehti kõrgvaakumis.

SEMi kombineerimisel energiadiispersiivse röntgenkiirte spektromeetriga (EDS) saab teostada mitteühtlase elementjaotusega objektide kvalitatiivset ja kvantitatiivset analüüsi. Ainekse lüüakse elektronidega pommitades välja sisekihi elektrone ja ergastatakse aatom. Põhioleku taastamiseks langeb kõrgemast kihist mõni elektron vabale kohale ja aatom kiirgab röntgenkvanti. Selliste siirete spekter on igale elemendile ainuomane ja võimaldab nii määrata elementide jaotust proovis. Kiirguse intensiivsus võimaldab hinnata ka elementide kontsentratsiooni pinnal, kuid selle täpsust halvendavad tugevalt pinna topograafilised ebaühtlused. [10, 32, 33]

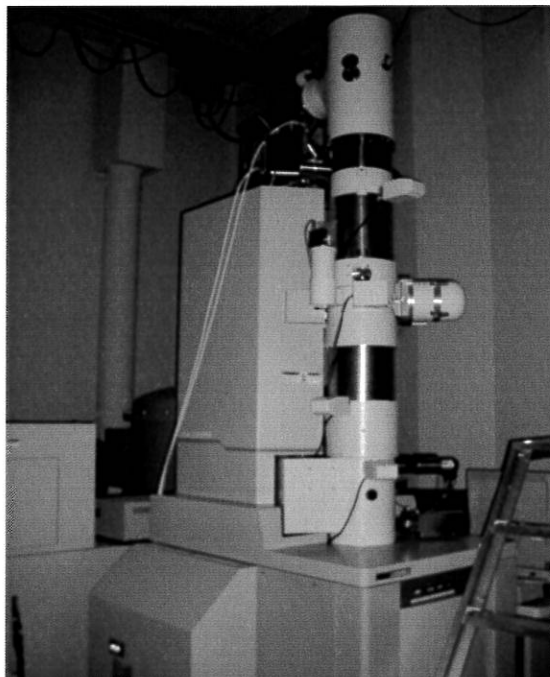
Skaneeriva elektronmikroskoobina kasutati Zeiss EVO 15MA instrumenti, millele oli

### 1.7 Transmissioon-elektronmikroskoopia (TEM) meetod

Transmissioon-elektronmikroskoop on üks võimsamaid materjalide uurimise vahendeid mikro- ja nanoskaalas. TEM võimaldab õhukesti materjale läbivate elektronide abil hinnata/määrata materjali struktuuri, koostist ja teisi füüsikalisi-keemilisi omadusi lokaalselt, võimaldades ka aatomlahutust (kõrglahutus transmissioon-elektronmikroskoop (HRTEM)).

Kujutise resolutsiooni ja maksimaalset suurendust mõjutab enim objektiivi läätse kromaatilised ja sfäärilised aberatsioonid. Proovi läbimiseks peab proov olema väga õhuke ja

süsinikmaterjalide korral tasub jälgida, et see ei ületaks 100 nm [10, 32]. TEM analüüsis kasutatakse elastselt hajunud difrakteerunud elektrone ja kujutise vaatlemiseks kasutatavad 2 peamist viisi on amplituudi- ja difraktsioonirežiimid [10, 32].



Joonis 6. HRTEM Tecnai 12 instrument.

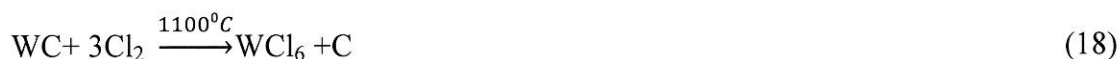
Kõrglahutus transmissioon-  
elektronmikroskoobina kasutati Tecnai 12  
instrumenti kiirenduspotentsiaalil 120 kV  
(joonisel 6).



## 2. Eksperimendi metoodika

### 2.1 C(WC) 1100°C süntees

Katalüsaatori alusmaterjalina kasutati I. Tallo ja T. Thombergi poolt sünteesitud karbiidset päritolu mikromesopoorset süsinikku [14, 17-19, 31, 32]. Alljärgnevalt on lühidalt kirjeldatud selle saamismeetodit. C(WC) 1100°C (edaspidi C) sünteesiks asetati  $\alpha$ -volframkarbiid ( $\alpha$ -WC, 99%, osakese suurus  $<10\mu\text{m}$ , Aldrich) kvartsist kandjasse, mis omakorda asetati toruahjus olevasse kvartstorru. Reaktsioonikeskkonda küllastati tund aega enne reaktsiooni algust argooniga voolukiirusel 500 ml/min, et eemaldada kõik õhu jäägid keskkonnast. Reaktsiooni temperatuurini (1100°C) jõudmise järel juhiti torust läbi kloori (AGA, 99,99%) voolukiirusega 50 ml/min. Järgnevalt on esitatud  $\alpha$ -volframkarbiidist pärineva süsinikmaterjali sünteesi lihtsustatud reaktsioonivõrrand:



Kõrvalproduktina tekkinud  $\text{WCl}_6$  juhiti minema koos üleliigse klooriga. Pärast reaktsiooni küllastati reaktsioonikeskkonda argooniga, et juhtida minema üleliigne kloor ja gaasiliste süsiniku kõrvalproduktide jäägid. Täiendavalt töödeldi saadud süsinikku kahe tunni jooksul 800°C juures  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (1:4) seguga, et eemaldada poorsest süsinikmaterjalist (WC-CDC) ja pinnalt kloori ja kloriidide jäägid ning hapnikku sisaldavad funktsionaalsed rühmad. Sünteesitud materjali karakteriseeriti röntgendifraktsiooni, Raman spektroskoopia, lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni analüüsi Brunauer-Emmett-Teller'i (BET) meetodil ja TEM ning HRTEM meetoditega. [20]

### 2.2 RuC(WC) 1100°C süntees

RuC(WC) 1100°C (edaspidi RuC) sünteesiks kasutati punktis 2.1 kirjeldatud meetodil saadud karbiidset päritolu mikromesopoorset süsinikku, mida modifitseeriti ruteeniumiga naatriumboorhüdriidiga redutseerimise meetodil [9]. Selleks lahustati 82,4 mg ruteenium(III)kloriidi (Alfa Aesar, 99,9%) 200 ml-s Milli-Q<sup>+</sup> vees, et valmistada lahus, milles metalli ionide kontsentratsioon oleks  $\sim 2,0$  mM. Saadi mustjas tumeroheline lahus. Seejärel segati saadud lahust magnetsegajal toatemperatuuril 1 tund. Saadud lahusele lisati 0,5 ml 20% NaOH lahust (Sigma Aldrich) lahuse pH $\sim 8$  saavutamiseks. Vajalik kogus süsiniksubstraati

segati Milli-Q<sup>+</sup> (18,2 MΩ cm) vees ning saadud süsiniku suspensioon lisati eelnevalt valmistatud ruteenium(III)kloriidi lahusele. NaBH<sub>4</sub> (Aldrich) lahus valmistati 375,4 mg NaBH<sub>4</sub> lahustamisel 10 ml Milli-Q<sup>+</sup> vees ning seejärel lisati kiiresti valades ruteeniumsoola lahusele. Saadud RuC reaktsioonisegu segati magnetsegajal 2 h jooksul, mille käigus lahus muutus läbipaistvaks, kuid sisaldas süsinikuhelbeid. Seejärel jäeti üleöö settima. Järgmisel päeval katalüsaator filtreeriti kasutades vaakumpumpa, loputati mitu korda põhjalikult Milli-Q<sup>+</sup> veega ja kuivatati seejärel kuivatusahjus 80°C juures.

### **2.3 PtC(WC) 1100°C süntees**

Peatükis 2.1 kirjeldatult saadud karbiidset päritolu mikromesopoorset süsinikku modifitseeriti platinaga naatriumboorhüdriidiga redutseerimise meetodil [9] analoogselt punktis 2.3 tooduga. Selleks lahustati 207,16 mg H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>×6H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, 99,9%) 200 ml-s Milli-Q<sup>+</sup> vees, et valmistada lahus, milles metalli ionide kontsentratsioon oleks ~2,0 mM. Saadi helekollast värvi lahus. Seejärel segati lahust magnetsegajal toatemperatuuril 1 tund. Saadud lahusele lisati 0,5 ml 20% NaOH lahust lahuse pH~8 saavutamiseks. Vajalik kogus süsiniksubstraati segati Milli-Q<sup>+</sup> vees ning saadud süsiniku suspensioon lisati eelnevalt valmistatud H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> lahusele. Seejärel talitati samamoodi nagu on kirjeldatud peatükis 2.2. Edaspidi viidatakse sellele materjalile kui PtC.

### **2.4 PtC ja RuC segu valmistamine**

PtC ja RuC segu valmistamiseks kasutati punktides 2.2 ja 2.3 valmistatud materjale, mis kaaluti viaali tindi (sama retsept, mis punktis 2.5) valmistamise eel vahekorras 1:1 ning seejärel segati ühtlaseks seguks tindi valmistamise käigus ultrahelivannis. Segatud materjalis oli arvutuslikult Pt:Ru aatomite suhe 3:5 (40at%: 60at%). Saadud suhe saadi, kuna segatud materjalide massid (alusmaterjal koos metalliga) olid võrdsed. Edaspidi viidatakse sellele materjalile kui PtC+RuC.

### **2.5 Elektroodi valmistamine**

Klaassüsinikelektrood (tööelektrood) poleeriti enne uuritava katalüsaatori pealekandmist dispergeeritud alumiiniumoksiidi pulbriga (osakese suurus ~0,05 µm, Buehler), seejärel

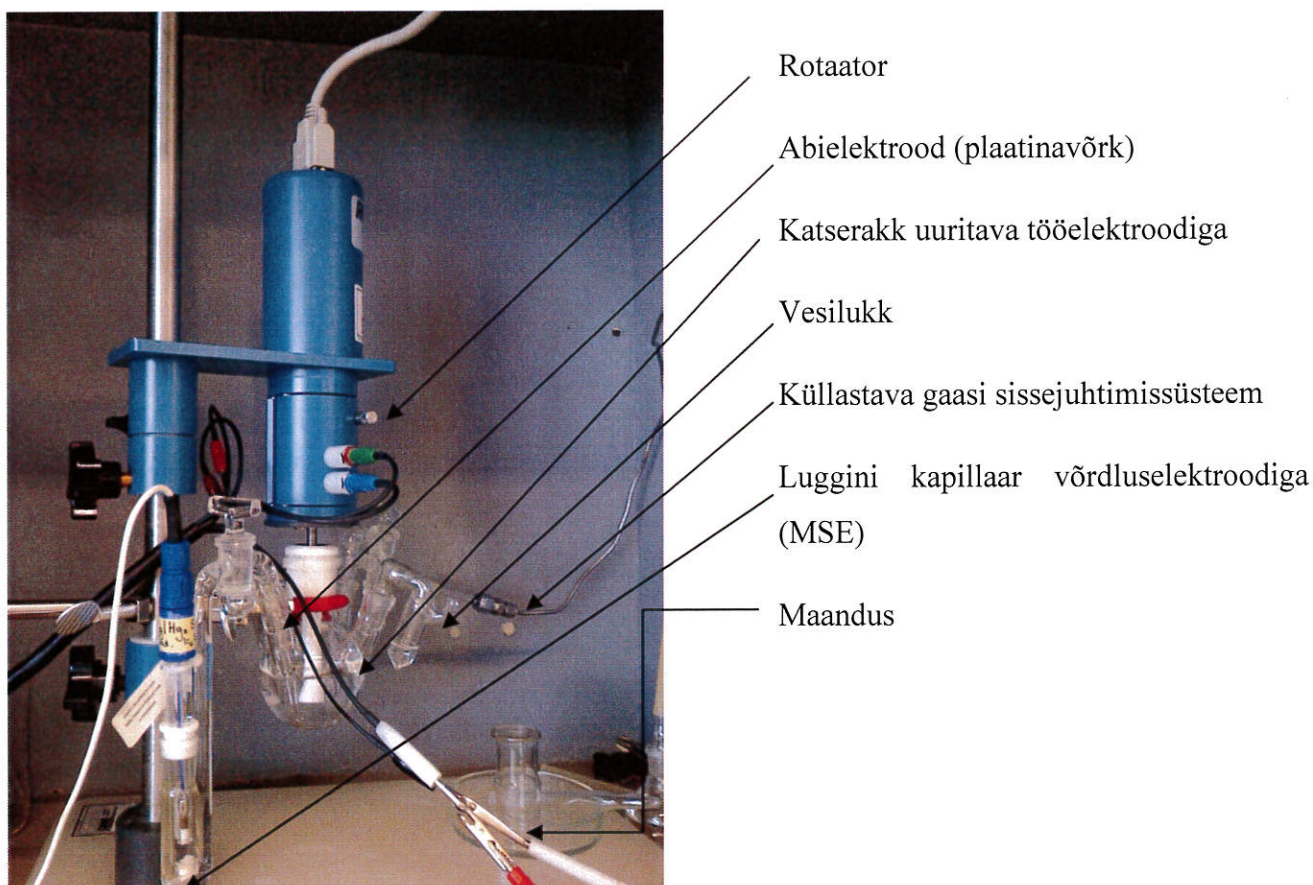
loputati Milli-Q<sup>+</sup> veega ja töödeldi ultrahelivannis. Seejärel kanti elektrodile tint, mis sisaldas uuritavat katalüsaatorit ja lasti sellel kuivada toatemperatuuril 22±1°C.

Katalüsaatori tint valmistati nii, et elektrodile kantava kogu materjali pindkontsentratsioon oleks 0,1 mg/cm<sup>2</sup> ja peale kantava tilga kogus 5 µl. Modifitseeritud süsinikmaterjalile lisati isopropanool (Sigma-Aldrich, >99%), Milli-Q<sup>+</sup> vesi ja Nafion<sup>®</sup> 117 lahus (Sigma-Aldrich, Aldrich Chemistry, ~5%). Nafion<sup>®</sup> 117 lisati 5% võrreldes süsinikmaterjali massiga (5% Nafion<sup>®</sup> 117 lahus). Tindis kasutati vedela faasina isopropanooli lahust Milli-Q<sup>+</sup> vees (40% isopropanooli massi järgi). Vee ja isopropanooli lisamise järel töödeldi proovi ultrahelivannis 30 minutit, lisati Nafion<sup>®</sup> 117 ja töödeldi uuesti 2 tundi ultrahelivannis, et saada ühtlane suspensioon.

Modifitseerimata süsinikust tindi valmistamisel kasutati sama eeskirja.

## 2.6 Elektrokeemiliste mõõtmiste metoodika

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 150 cm<sup>3</sup> mõõterakus. Mõõtmisteks kasutati kolmeelektroodset süsteemi, mis koosnes töö-, abi- ja võrdluselektroodist (joonis 7).



Tööelektroodiks oli teflonisse pressitud klaassüsiniksilinder (diameeter 5mm, pindala  $0,196\text{ cm}^2$ , *Pine Instrumental Company*), mis oli katalüsaatori aluspinnaks. Võrdluselektroodina kasutati  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$  elektroodi küllastatud  $\text{K}_2\text{SO}_4$  lahuses (MSE) ja selle suhtes on käesolevas töös näidatud kõik potentsiaalid. [2, 6, 7, 11, 19, 21, 22, 27]

Joonis 7. Foto mõõtesüsteemist.

Abielektroodina kasutati suure pindalaga platinavõrku. Võrdluselektrood oli rakuga ühendatud Luggini kapillaari kaudu, milles oli  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  vesilahus. Luggini kapillaari ots asus tööelektroodist  $\sim 1\text{ cm}$  kaugusel.

Nõude pesemiseks kasutati kontsentreeritud väävelhappe (Sigma-Aldrich, 95,0-97,0%) ja vesinikperoksiidi (Sigma-Aldrich; *puriss. p.a., ACS reagent*, 30%) segu, mida kuumutati temperatuurini  $80^\circ\text{C}$ . Eelnevalt kuumutatud segu valati klaasnõudesse ning lasti jahtuda ligikaudu toatemperatuurini. Nõusid loputati esmalt demineraliseeritud veega ning seejärel Milli-Q<sup>+</sup> veega ning kuivatati kuivatuskapis.

$0,5\text{ M}$  foonelektrolüüdi lahus valmistati kontsentreeritud väävelhappe (Fluka,  $>95\%$ ) lahusest. Foonelektrolüüdi kontsentratsiooni kontrolliti tiitrimise teel. Valmistatud foonilahust kasutati ka Luggini kapillaari täitmiseks. Kõik lahused valmistati Milli-Q<sup>+</sup> veega. Enne mõõtmiste alustamist küllastati rakus olevat lahust argooniga (AGA, 99,9999%) ligikaudu pool tundi kuni voolude stabiliseerumiseni, mille kontrollimiseks mõõdeti tsükliline voltammogramm viis korda. Tsükleerimise käigus CV voolud stabiliseerusid. Foonivoolude mõõtmise ajal juhiti lahusest läbi argooni, et vältida hapniku lahustumist lahuses. Hapniku redutseerumise kineetika uurimiseks küllastati lahust hapnikuga (AGA, puhtus 5.0) pool tundi kuni voolude stabiliseerumiseni ja korrati elektrokeemilisi mõõtmisi.

Tsüklilisi voltamperogramme mõõdeti erinevatel tööelektroodi pöörlemiskiirustel  $0 - 3000$  pööret minutis elektroodi potentsiaalide vahemikus  $-0,71\text{ V} < E$  vs MSE  $< 0,41\text{ V}$  elektroodi potentsiaali laotuskiirusel  $10\text{ mV/s}$  ning küllastavat gaasi läbi lahuse juhtides. Tsükliliste voltamperogrammide laotuskiirustest sõltuvusi mõõdeti potentsiaalide vahemikus  $-0,71\text{ V} < E$  vs MSE  $< 0,41\text{ V}$  ning laotuskiirustel  $2 - 130\text{ mV/s}$  elektroodi pöörlemiskiirusel  $0$  pööret/minutis ehk siis seisval elektroodil, juhtides küllastavat gaasi üle lahuse pinna, et vältida osakeste migratsiooni, konveksiooni ja difusiooni.

Impedantsspektroskoopia viidi läbi elektroodi potentsiaalidel  $-0,65\text{ V} < E$  vs MSE  $< 0,40\text{ V}$  ja sageduste vahemikus  $100\text{ kHz} - 10\text{ mHz}$ .



Mõõtmised teostati Autolab PGSTAT 302 abil, Eco Chemie B.V. potentsiostaadiga ja eksperimente kontrolliti *General Purpose Electrochemical System* (pöörlev keatselektrood ja CV meetodid) ning *Frequency Response Analyzer* (EIS) tarkvaradega.

Kõik töös läbi viidud elektrokeemilised mõõtmised teostati labori temperatuuril  $22\pm 1^\circ\text{C}$ .

### 3. Tulemused ja arutelu

#### 3.1 Materjalide füüsikaline karakteriseerimine

Optilise mikroskoobi ülevõtted (joonis 8) näitavad, et elektroodi pinnal leidub katalüsaatoriga vähem kaetud piirkondi ning ka suuri PtC materjalist moodustunud saarekesi, mis jaotuvad pinnal ebaühtlaselt. Käesoleva töö eesmärgiks ei olnud katalüsaatori jaotumise ühtlustamine, kuid seda oleks ilmselt võimalik teha tindi valmistamise eeskirja, pindkontsentratsiooni või katmise meetodikat muutes.

Täpsemaks pinna topograafia karakteriseerimiseks kasutati SEM-EDS meetodit. SEM pildid näitavad, et materjal on avatud pooridega ning osakesed on suhteliselt ühtlaste suurustega (joonised 9-11). RuC EDS analüüsist järeldub, et elektroodimaterjal pole saastunud jääkkloori või teiste klooriühenditega, samuti pole sünteesi käigus alusmaterjali jäänud lähtematerjali WCd (joonis 10, tabel 1). Kuigi Ru klastritega modifitseerimine on toimunud üle kogu süsiniku pinna (28,18 wt% Ru-i RuC-s), siis esineb teatud varieeruvus erinevate elementide jaotuses erinevatel pinnaaladel (joonis 10B). Elektroodi pinnale kantud katalüsaatori materjalis detekteeriti sideainet Nafion<sup>®</sup> 117 (analüüsitabelis olev F, maksimaalselt 3,6 wt%) ning hapnikku (maksimaalselt 18,94 wt%), mis pärineb tõenäoliselt süsiniku pinnal olevatest hapnikku sisaldavatest funktsionaalrühmadest, Nafion<sup>®</sup> 117-e ja RuO<sub>x</sub>-i koostisest (joonis 10B, tabel 1).

Materjalide morfoloogia uurimiseks kasutatud TEM ja HRTEM analüüsi tulemused näitavad, et Pt ja Ru-ga modifitseeritud C korral moodustavad eelpoolnimetatud väärismetallide nanoosakesed suuri aglomeraate (joonised 12-14), mida on üksteisest raske eraldada ja ei võimalda määrata nanoosakeste täpset suurust. Samuti pole Pt ja Ru ühtlaselt sadenenud kogu alusmaterjali pinnale- see võib olla tingitud kasutatud sünteesi meetodikast. Kirjanduse andmetel on teada [11, 20], et alusmaterjalina kasutatavas C-s esineb nii amorfseid kui ka osaliselt grafitiseerunud piirkondi. Grafitiseerunud piirkonnad suurendavad alusmaterjali elektrijuhtivust [2, 11, 14, 17-21].



Tabel 1. RuC EDS elementanalüüsi tulemused joonisel 10B näidatud pinnaaladelt.

Spekter	C	O	F	Ru	Kokku
Spekter 1	49,20	18,94	3,67	28,18	100,00
Spekter 2	58,31	17,61	2,09	21,99	100,00
Spekter 3	40,23	17,85	2,66	39,26	100,00
Spekter 4	55,62	16,50	2,26	25,62	100,00
Keskmine	50,84	17,73	2,67	28,76	100,00
Standardhälve	8,04	1,00	0,71	7,45	
Maksimaalne	58,31	18,94	3,67	39,26	
Minimaalne	40,23	16,50	2,09	21,99	

Kõik tulemused massiprotsentides (wt%).

Materjalide eripinda ja poorsust uuriti ning võrreldi lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni meetodil  $N_2$  keemistemperatuuril ( $-195,8^{\circ}C$ ). Saadud tulemused on esitatud tabelis 2. Mõõtmisteks kasutati ASAP 2020 mõõtesüsteemi (Micromeritics).

Tabel 2. Lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni analüüsil BET meetodiga saadud andmed erinevate katalüsaatormaterjalide korral ( $S_{BET}$ - eripind BET meetodil,  $S_{mikro}$ - mikropooride pindala,  $S_{meso}$ - mesopooride pindala, arvutatud kasutades *t*-plot meetodit,  $V_{mikro}$ - mikropooride ruumala, arvutatud kasutades *t*-plot meetodit,  $V_{kogu}$ - kogu pooriruumala).

Materjal	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{mikro}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{meso}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{mikro}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{kogu}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{mikro}/V_{kogu}$
<b>C [17,20]</b>	1580	1550	30	0,83	0,89	0,933
<b>RuC</b>	740	612	128	0,31	0,54	0,573
<b>PtC</b>	443	428	15	0,215	0,226	0,954

Lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni analüüsil BET meetodiga saadud alusmaterjali eripind oli  $1580 m^2/g$  [17, 20], ruteeniumiga modifitseeritud materjalil  $740 m^2/g$  ja platinaga modifitseeritud  $443 m^2/g$ . Sellest järeldub, et modifitseerimisel blokeerivad sadenenud metalliklastrid paljud alusmaterjali mikropoorid ning seega toimub töötava elektroodi pindala mitmekordne vähenemine. Märkimisväärne on aga RuC 4 korda suurem mesopooride eripind võrreldes modifitseerimata süsinikuga, mis näitab, et Ru võib moodustada alusmaterjali pinnale amorfseid struktuure, tõstes niimoodi mesopoorset eripinda (tabel 2), kuid see vajab edaspidi täpsemat uurimist. Platinaga modifitseerimisel on mesopooride eripind vähenenud (nagu ka mikropooride), kuna Pt ei moodusta alusmaterjali pinnal poorseid struktuure, olles homogeensem, ja blokeerides peale mikropooride ka olemasolevaid alusmaterjali mesopooresid.

Samuti näitavad lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni analüüsi tulemused, et kirjanduses [19] toodud plaatina ja ruteeniumi sulamiga modifitseeritud alusmaterjalide mesopooride eripinna kasv võib olla tingitud pigem ruteeniumist kui platinast, kuid see vajab lähemalt uurimist. Lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni, TEM ja HRTEM meetoditega saadud andmete põhjal on alust järeldada, et eripind ja katalüsaatori aktiivsus tõenäoliselt vähenevad ruteeniumi ja plaatina nanoosakeste aglomereerumise tõttu (joonised 12-14, tabel 2). Aglomeriseerumise vältimiseks/vähendamiseks tuleks muuta sünteesi eeskirja alusmaterjali väärismetallidega modifitseerimiseks, mida ka edaspidi teha plaanitakse.

### **3.2 Hapniku elektrokeemilise redutseerumise seaduspärasuste analüüs ja kineetiliste parameetrite määramine**

Joonistel 15 ja 16 on toodud pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud analüüsi tulemused erinevate katalüsaatorite materjalide korral, millelt on selgelt eristatavad laenguülekande, segakineetika ja difusiooni poolt limiteeritud kineetilised alad, eriti PtC+RuC katalüsaatori korral (joonis 15), kus erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel moodustuvad difusioonivoolu platood. Kõikide mõõdetud katalüsaatorite korral puudub voolutiheduse sõltuvus elektroodi pöörlemiskiirusest potentsiaalide vahemikes vastavalt süsteemile: C korral  $-0,57 \text{ V} < E$  vs MSE  $< 0,41 \text{ V}$ , RuC korral  $-0,27 \text{ V} < E$  vs MSE  $< 0,41 \text{ V}$  ja PtC+RuC korral  $0,08 \text{ V} < E$  vs MSE  $< 0,41 \text{ V}$ . Samuti on näha, et erinevate materjalide korral langevad voolutiheduse väärtused kokku elektrodipotentsiaalide vahemikus  $0,41 \text{ V} < E$  vs MSE  $< 0,17 \text{ V}$ . Mõõdetud voolutihedused on kõikide süsteemide korral ümber arvestatud mass-spetsiifiliseks voolutiheduseks ( $i_c$ ), arvestades reaalselt peale kantud materjali (alusmaterjal+ metall) masse (tindi koostise järgi arvutatud elektrodile kantud materjali massid jäid vahemikku 0,0198...0,0223 mg), mille suurusjärke kontrolliti teflonteibile kantud tindi kaalumise ja statistilise töötamise teel. Samuti on kõik töös esitatud hapniku keskkonnas mõõdetud voolutihedused parandatud argooni (Ar) keskkonnas küllastatud foonelektrolüüdi lahuses mõõdetud voolutiheduste suhtes.

Joonistel 15, 16, 20 ja tabelis 3 toodud andmetest järeldub, et ruteeniumi sadestamine alusmaterjalile vähendab oluliselt hapniku redutseerumise ülepinge võrreldes C-ga, kuid see jääb siiski suuremaks kui PtC+RuC segu ülepinge, mis omakorda on suurem nii PtRuC kui ka PtC ORR ülepingest [2] ( $\eta(\text{C}) > \eta(\text{RuC}) > \eta(\text{PtC+RuC}) > \eta(\text{PtRuC}) > \eta(\text{PtC})$ ) (tabel 3).

Tabel 3. Erinevate materjalide hapniku redutseerumise potentsiaalid.

Katalüsaatori materjal	Potentsiaal $E$ vs MSE / V, $i = -10 \text{ Ag}^{-1}$
C [11]	-0,65
RuC	-0,44
PtC+RuC	-0,03
PtC [2]	0,20
PtRuC [2]	0,17

C korral võib RDE andmetest järeldada, et elektroodi potentsiaalidel  $E > -0,5 \text{ V vs MSE}$  ei sõltu voolutihedus oluliselt ei elektroodile rakendatavast potentsiaalist ega ka elektroodi pöörlemiskiirusest ning on seega limiteeritud laenguülekande poolt. Katoodsemate elektroodi potentsiaalide suunas liikudes hakkavad voolutihedused sõltuma elektroodi pöörlemiskiirusest (0-3000 pöör/min), järelkult hakkab protsesse mõjutama lisaks laenguülekande kineetikale ka regendi massiülekande- ning konvektiivse difusiooni kiirus. Pärilise piirilise difusioonivoolu platoo väljakujunemiseni mõõtmisi ei teostatud elektroodile kantud materjali eraldumise ja alanud väga intensiivse vesiniku eraldumise vältimiseks katoodsematel potentsiaalidel, seega mõõtmised peatati vahetult piirilise difusioonivoolu ala alguses. Konstrueeritud sõltuvusest leitud üleminevate elektronide arvu ja elektroodi potentsiaali vahel järeldub, et üleminevate elektronide arv läheneb potentsiaali vähenedes kahele (Koutecky-Levich'i meetodil arvutatu, valem 15) ehk toimub vesinikperoksiidi moodustumine, mis on kooskõlas kirjanduse andmetega [2, 11, 12].

RuC katalüsaatori korral hakkavad voolutihedused negatiivsematel elektroodi potentsiaalidel sõltuma ka elektroodi pöörlemiskiirusest, järelkult hakkab protsesse mõjutama elektrokeemiliselt aktiivse aine massiülekande kiirus lahusest elektroodi pinnale (joonis 15). Antud süsteemi korral piirilise difusioonivooluplatoo püstitumiseni voolusi ei mõõdetud, kuna negatiivsematel elektroodi potentsiaalide kui  $E = -0,56 \text{ V vs MSE}$  algab väga intensiivne vesiniku eraldumine, mis põhjustab elektroodile kantud katalüsaatori eraldumise pinnalt, mida katse käigus oli võimalik ja vaja vältida. Seega on ka selle süsteemi mõõtmised peatatud vahetult piirilise difusioonivoolu ala alguses. Hapniku redutseerumine ruteeniumiga modifitseeritud materjalide korral toimub ruteeniumi nanoklastritel ilmselt mehhanismide 5, 6 alusel ning algab elektroodi potentsiaalil  $E = 0,06 \text{ V vs MSE}$ . Koutecky-Levich'i (Koutecky-Levich'i sõltuvus joonisel 17) meetodil arvutatud üleminevate elektronide arv sõltub rakendatavast elektroodi potentsiaalist kasvades  $E = -0,56 \text{ V vs MSE}$  juures 2,58-ni, mis

tähendab, et lisaks valdavale kahe elektroonsele üleminekule ( $\text{H}_2\text{O}_2$  moodustumine), toimub vähesel määral ka neljaelektroonne redutseerumine.

PtC+RuC segu korral mõõdetud pöörleva ketaselektroodi meetodi andmetest võib järeldada, et elektroodi potentsiaalidel  $E > 0,21 \text{ V}$  vs MSE ei sõltu voolutugevus elektroodile rakendatavast potentsiaalist ning on seega limiteeritud laenguülekande poolt. Elektroodi potentsiaalide vahemikus  $0,21 \text{ V} < E$  vs MSE  $< -0,4 \text{ V}$  on voolu limiteerivateks teguriteks nii laengu- kui ka massiülekande (joonised 16, 18). Negatiivsematel elektroodi potentsiaalidel  $E < -0,4 \text{ V}$  vs MSE on protsessi limiteerivaks teguriks difusioon ja püstitub difusioonivooluplatoo. Elektroodi potentsiaalide vahemikus  $-0,61 \text{ V} < E$  vs MSE  $< -0,31 \text{ V}$  konstrueeriti Levichi sõltuvused, mis on toodud joonisel 19. Jooniselt selgub, et voolutihedus sõltub lineaarselt elektroodi pöörlemiskiirusest. Hapniku redutseerumine algab  $E = 0,26 \text{ V}$  vs MSE juures ja üleminevate elektronide arv kasvab potentsiaali kasvades, kuni jääb segakineetika alas ( $-0,31 \text{ V} < E$  vs MSE  $< 0 \text{ V}$ ) Koutecky-Levich'i järgi arvutatult vahemikku 2...2,08. Järelikult toimub eelistatult vesinikperoksiidi moodustumine (reaktsioonimehhanism 2). Joonisel 16 difusioonilimeeritud alas ( $-0,61 \text{ V} < E$  vs MSE  $< -0,31 \text{ V}$ ) on võimalik arvutada üleminevate elektronide arvu ka Levich'i meetodil (valem 16) ning see jääb samasse suurusjärku Koutecky-Levich meetodi järgi saadud tulemustega. Eelpool nimetatud alas on konstrueeritud Levich'i sõltuvused, mis on toodud joonisel 19, kus sirged on lineaarsed ja langevad erinevatel elektroodi potentsiaalidel ligilähedaselt kokku. Üleminevate elektronide arv PtC+RuC segu korral on 2.

Joonis 20 demonstreerib, et leitud kineetilise voolu ( $j_k$ ) väärtused sõltuvad oluliselt uuritavast materjalist. Suurimad voolutihedused saadi PtC+RuC materjali korral, kui  $-0,1 \text{ V} < E$  vs MSE  $> 0,25 \text{ V}$ . Väikseim voolutiheduse väärtus oli alusmaterjalil. Ruteeniumi lisamine alusmaterjalile tõstab küll materjali katalüütilist aktiivsust, kuid kineetilise voolu tihedused ei küüni PtC+RuC segu kineetilise voolu tiheduse väärtuseni. See tähendab, et Ru nanoklastrid ei ole nii head ORR katalüsaatorid. Saadud tulemusi võrreldi kirjanduses toodud PtC ja PtRuC sulamiga modifitseeritud süsteemidega [2] (tabel 3). Tulemustest järeldub, et mõõdetud süsteemides jääb katalüütiline aktiivsus väiksemaks kui Pt ja Pt-Ru sulamiga modifitseeritud materjalide korral.

Tsüklilise voltamperomeetria meetodit kasutades mõõdeti voolutihedused erinevatel elektroodi potentsiaalide laotuskiirustel. C materjali korral praktiliselt ei sõltu voolutihedused  $E$  laotuskiirusest. Teiste materjalide korral voolutihedused suurenevad  $E$  laotuskiiruse

kasvades. ORR ülepinge on madalaim PtC+RuC korral ning suurim C korral. Samuti kasvavad C korral katoodses alas ( $E$  vs MSE  $< -0,4$  V) voolutihedused eksponentsiaalselt hapniku redutseerumisega. Mahtuvuse,  $C_{CV}$ , väärtused on leitud seosest  $C_{CV}=j/v$  (joonised 22-23). RuC ja PtC+RuC süsteemides on saavutatud peaaegu pseudomahtuvuslik käitumine elektroodilahus piirpinnal (ekk moodustumine ja laadumine), millele viitab  $C_{CV}$  väike sõltuvus laotuskiirusest. Argooniga küllastatud 0,5 M  $H_2SO_4$  vesilahuse keskkonnas (joonis 22) on suurim mahtuvus C-l ning väikseim PtC+RuC korral, mis on kooskõlas ka lämmastiku sorptsiooni mõõtmistega. Hapnikuga küllastatud 0,5 M  $H_2SO_4$  vesilahuse keskkonnas langevad C ja RuC korral mahtuvuse väärtused kokku Ar küllastatud 0,5 M  $H_2SO_4$  vesilahuses mõõdetutega, kuni elektroodi potentsiaalideni kus algab hapniku redutseerumine ( $E$  vs MSE  $< -0,4$  V). PtC+RuC ja RuC materjalide korral vähenevad oluliselt mahtuvuse väärtused, mis on seletatav eripinna vähenemisega alusmaterjali modifitseerimise käigus.  $E = 0,15$  V vs MSE juures, kus algab hapniku redutseerumine PtC+RuC materjalil, on mahtuvuse väärtused hapnikuga küllastatud 0,5 M  $H_2SO_4$  vesilahuse keskkonnas ligikaudu 4 korda suuremad võrreldes argooni keskkonnas arvutatud mahtuvuse väärtustetega.

### 3.3 Impedantsspektroskoopia tulemused

Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia andmed (Nyquist'i ( $-Z''$ ,  $Z'$ ) sõltuvus, faasinurga ( $-\theta$ ,  $\log(f)$ ), komplekstakistuse ( $\log|Z|$ ,  $\log(f)$ ), paralleel- ja järjestikumahtuvuse ( $C_p$ ,  $C_s$ ) sõltuvused  $\log(f)$ -st) on toodud joonistel 24-28. Joonistelt ilmneb, et süsteemi takistuslikud ja mahtuvuslikud omadused sõltuvad oluliselt uuritavast materjalist, elektroodi potentsiaalst ning rakendatud sageduste vahemikust.

Jooniselt 24, 25 ja 26 on näha, et kõrgsageduslikus alas on takistus ( $Z'(f \rightarrow \infty) = R_s$ ) sõltumatu rakendatavast potentsiaalst ning seega on lahuse takistused  $R_s$  leitavad sagedustel  $f > 10$  kHz. Määratud lahuse takistusi on kasutatud ka tsükliliste voltamperogrammide potentsiaali mõõtmisjärgseks parandamiseks oomilise pingelanguse suhtes (C korral 4,49  $\Omega$ , RuC korral 4,30  $\Omega$  ja PtC+RuC korral 0,98  $\Omega$ ). PtC+RuC korral on märgatav takistuse reaalosa ( $Z'$ ) langus võrreldes RuC ja C-ga PtC tahke faasi ja pinna parema juhtivuse tõttu [2, 18, 21] ehk materjali omadustest tingitult, kuid see väide vajab edasist uurimist. Enim olenevad Nyquisti sõltuvuse parameetrid potentsiaalst RuC korral, sest  $RuO_x$  redutseerumise mehhanismid muutuvad sõltuvalt elektroodi potentsiaalst.



C korral ei sõltu faasinurk märgatavalt elektrodile rakendatud potentsiaalidest (kui mitte arvestada madalsageduslikus osas katoodsematel elektroodi potentsiaalidel toimuvat vähenemist, mis on tingitud hapniku redutseerumisest) (joonis 27). Kõrgsageduslikus alas ( $\log(f) > 1$  kHz) lähenevad faasinurgad  $-3,0^\circ$ -le, mis on üpris 0-lähedane ja sõltuvad elektrolüüdi takistusest. Madalsageduslikus alas ( $f < 10$  Hz) jäävad anoodsetel potentsiaalidel faasinurga väärtused vahemikku  $-84^\circ \dots -87^\circ$ , mis viitab, et tegemist on adsorptsiooni poolt limiteeritud protsessiga. Saadud tulemused langevad kokku ka kirjanduses toodud andmetega [20].

PtC+RuC materjali korral (joonis 27) on sagedustel  $f > 1$  kHz faasinurk  $-10^\circ$  lähedal. Madalsageduslikus alas aga toimub elektroodi potentsiaalidel 0 V ja 0,15 V vs MSE faasinurga kiire vähenemine pärast maksimumi saavutamist 0,32 Hz juures. See viitab hapniku redutseerumise ja Faraday protsesside kulgemisele süsteemis. Teistel potentsiaalidel ei ole madalsageduslikus alas sellist faasinurga langust ning faasinurk jääb vahemikku  $-79^\circ \dots -86^\circ$ , mis viitab, et protsesse limiteerib adsorptsioon.

EISi andmetest on võimalik välja arvutada paralleel- ja järjestikumahtuvuste väärtused, kasutades selleks järgnevaid valemeid:  $C_s = (2\pi f Z'')^{-1}$  ja  $C_p = \frac{Z''}{|Z|^2 \omega}$  [2, 11, 18, 19, 21, 24-26]. C omab märgatavalt suuremaid mahtuvusi ( $85-100 \text{ Fg}^{-1}$ ) kui modifitseeritud materjalid (joonis 28). RuC-l on mahtuvused ca 3 korda väiksemad ( $36-44 \text{ Fg}^{-1}$ ), mis on seletatav modifitseerimisel toimunud pooride blokeerimisega ning seega aktiivse pinna vähenemisega, mis on kooskõlas tabelis 2 esitatud lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni analüüsi tulemustega. Antud töös mõõdetud C materjali  $C_s$  ja  $C_p$  väärtused on võrreldavad kirjanduses toodutega [2].  $C_p$ ,  $C_s$  vs  $\log(f)$  graafikutelt ilmneb, et madalsageduslikus alas  $C_p$  ja  $C_s$  väärtused omavahel enamasti kattuvad, mis viitab elektroodi peaaegu ideaalselt mahtuvuslikule käitumisele (nn „blokeeriv“ adsorptsioon) elektrood|hapnikuga küllastunud 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahus piirpinnal. Jooniselt 28 ilmneb, et  $C_s$  ja  $C_p$  väärtused sõltuvad elektrodile rakendatud potentsiaalidest. Anoodsetel elektroodi potentsiaalidel on C elektroodi korral mahtuvused suuremad. RuC katalüsaatori korral mahtuvus madalsageduslikus osas potentsiaalidest praktiliselt ei sõltu (joonis 28).

## Kokkuvõte

Töös uuriti hapniku redutseerumist plaatina ja ruteeniumi nanoklastritel, mis olid kantud mikromesopoorsele süsinikkandjale. Nanoosakesed valmistati vastavates kompleksidest kasutades naatriumboorhüdriidiga redutseerimist. Süsinikkandja valmistati  $\alpha$ -volframkarbiidist, kasutades kloreerimismeetodit 1100°C juures. Katalüsaatorid kanti klaassüsinikelektroodile (sideainena kasutati Nafion® 117). Alusmaterjali C, RuC ning PtC ja RuC materjalide segu uuriti kasutades skaneeriva elektronmikroskoopia, transmissioon-elektronmikroskoopia, energiadiispersiivse röntgenkiirte spektroskoopia, lämmastiku sorptsioon/desorptsiooni, tsüklilise voltamperomeetria ja pöörleva ketaselektroodi meetodeid.

SEM analüüs näitas, et materjalid olid säilitanud ühtlase osakeste suuruste jaotuse ka pärast modifitseerimist. Lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni analüüs BET meetodil kinnitas, et süsinikmaterjali modifitseerimisel metalli nanoklastritega toimub eripinna vähenemine ning poorijaotuse muutumine, kuid säilib materjali mikromesopoorus. RuC korral mesopooride osakaal isegi kasvas. EDS analüüsi andmetest järeldub, et pind polnud saastunud jääkainetega ning soovitud metall oli sadenenud alusmaterjali pinnale. Transmissioon-elektronmikroskoopia andmed näitasid, et metallide nanoklastrid olid sadenenud süsinikkandja pinnale ebaühtlaselt ning moodustavad aglomeraate, mis vähendavad eripinda ja ei võimalda määrata üksikute metalli nanoosakeste suurust.

Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud andmetest järeldus, et võrreldes süsinikust alusmaterjaliga muutub ORR ülepinge alusmaterjali ruteeniumiga modifitseerimisel madalamaks, kuid uuritud modifitseeritud materjalide tulemused jäävad kaugelt kirjanduses toodud Pt ja Pt-Ru sulamiga modifitseeritud alusmaterjalide elektrodide näitajatest [2, 18, 19, 21]. C korral oli Koutecky-Levich'i meetodil arvatud üleminevate elektronide arv ligilähedaselt kaks- see on kooskõlas kirjanduse andmetega [2], ning RuC korral lähenes kolmele. Tsüklilise voltamperomeetria andmetest arvatud mahtuvused on Ar küllastatud keskkonnas suurimad alusmaterjalil ning väikseimad PtC+RuC korral. See on kooskõlas ka lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni tulemustega. Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia andmetest leitud suured paralleel- ja järjestikumahtuvused (C: 85...100 F/g, RuC: 36...44 F/g) annavad lootust, et uuritud materjalid võiksid pakkuda huvi ka kõrge energiatihedusega superkondensaatorite valmistamisel.



## Characterization of oxygen reduction of ruthenium and platinum/ruthenium catalysts deposited onto/into tungsten carbide derived carbon substrate

Vahur Steinberg

### Summary

The aim of this study was to investigate the impact of ruthenium or platinum nanoparticles deposited onto/into micromesoporous carbon support C, prepared from  $\alpha$ -WC at 1100°C using the chlorination synthesis method with specific surface area,  $S_{\text{BET}}$ , 1580 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, to the oxygen reduction reaction (ORR). Substrate C, RuC and mixture of RuC and PtC materials deposited onto glassy carbon disk electrode, were characterized and compared using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy-dispersive x-ray spectroscopy, N<sub>2</sub> sorption, rotating disc electrode, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy methods.

SEM data shows that materials under have uniform particle sizes. EDS analysis data confirms that the ruthenium nanoparticles have been deposited onto the substrate and the material has not been contaminated with residual chlorine or other reaction intermediates of products. Analysis of N<sub>2</sub> sorption data confirms that modifying the substrate C with Pt and Ru nanoclusters reduces the specific surface area and changes the pore size distribution of the materials, but the micromesoporosity of the materials are maintained.

Analysis of rotating disc electrode data demonstrates that ORR overpotential is highest for the unmodified carbon C and lowest for the PtC+RuC mixture, being significantly higher than for Pt or Pt-Ru alloy discussed in literature [2, 18, 19, 21]. Capacitance values at  $E$  vs MSE > -0.4 V, calculated from cyclic voltammetry data in Ar saturated 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution, are highest for the unmodified carbon substrate and lowest for the PtC+RuC, which is in an agreement with the results of N<sub>2</sub> sorption data. High values of parallel and series capacitance (C: 85...100 F/g, RuC: 36...44 F/g) calculated from Nyquist plots, make investigated materials attractive for potential applications in hybrid aqueous supercapacitors.

## Kasutatud kirjandus

1. R. G. Gonz  les-Huerta, R. Gonz  lez-Cruz, S. Cital  n-Cigarroa, C. Montero-Ocampo, J. C. Montero-Ocampo, J. Chavez-Carvayar, O. Solorza-Feria, Development and Electrochemical Studies of Ruthenium Nanoparticles as Cathode in a PEMFC. *J. New. Mat. Elect. Syst.* 8 (2005) 15.
2. E. Lust, E. H  rk, J. Nerut, K. Vaarmets, Pt and Pt-Ru Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells Deposited onto Carbide Derived Carbon Supports. *Electrochimica Acta*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.024> (2012) tr  kis.
3. C. Delac  te, A. Bonakdarpour, C. M. Johnston, P. Zelanay, A. Wieckowski, Aqueous-based synthesis of ruthenium-selenium catalyst for oxygen reduction reaction. *Faraday Discuss.* 140 (2008) 269.
4. B. Wang, Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* 152 (2005) 1.
5. O. A. Petrii, Pt-Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review. *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 609.
6. T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. St  b, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm, Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2354.
7. T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, Rotating Disk Electrode Measurements on the CO Tolerance of a High-Surface Area Pt/Vulcan Carbon Fuel Cell Catalyst. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1296.
8. S. Gottesfeld, I. D. Raistrick, S. Srinivasan, Oxygen Reduction Kinetics on a Platinum RDE Coated with a Recast Nafion Film. *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1455.
9. G. S. Chai, S. B. Yoon, J.-S. Yu, J.-H. Choi, Y.-E. Sung, Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Size as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 7074.
10. S. Urbonait  , Synthesis and Characterisation of Carbide Derived Carbons. Doktorit  o, Stockholm, 2008, pp. 1-82.
11. E. H  rk, J. Nerut, K. Vaarmets, I. Tallo, H. Kurig, J. Eskusson, K. Kontturi, E. Lust, Electrochemical Impedance Characteristics and Electroreduction of Oxygen at

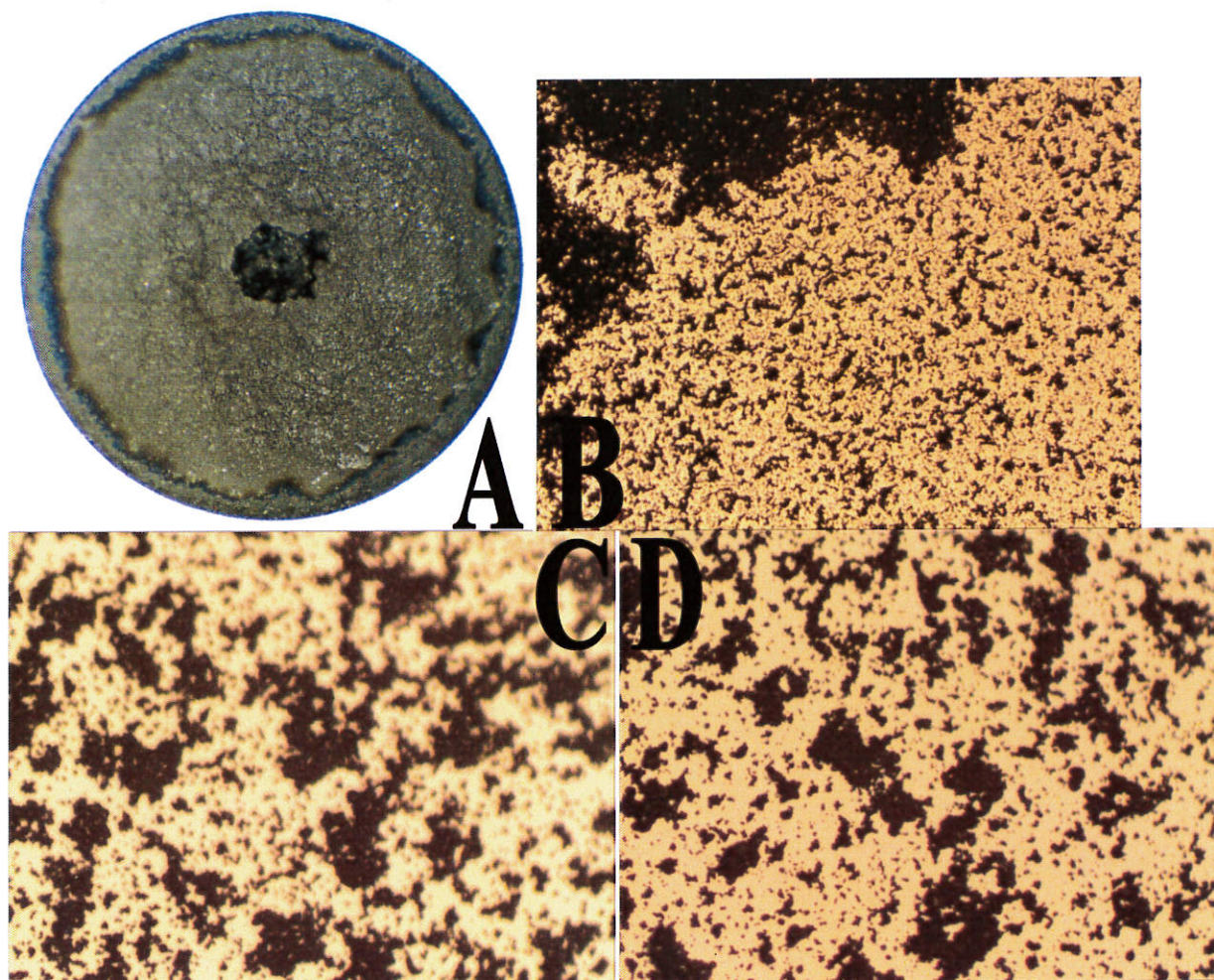
- Tungsten Carbide Derived Micromesoporous Carbon Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 176.
12. M. Gara, R. G. Compton, Activity of Carbon Electrodes Towards Oxygen Reduction in Acid: a Comparative Study. *New J. Chem.* 35 (2011) 2647.
  13. E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *App. Catal. B. Environ.* 88 (2009) 1.
  14. A. Jänes, T. Thomberg, E. Lust, Synthesis and characterisation of nanoporous carbide-derived carbon by chlorination of vanadium carbide. *Carbon* 45 (2007) 2717.
  15. G. Álvarez, F. Alcaide, F. Miguel, O. Calvillo, L. Lázaro, M. J. Quintana, J. J. Calderón, E. Pastor, Vanadium loaded carbon-based monoliths for the on-board NO reduction: Influence of temperature and period of the oxidation treatment. *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1027.
  16. Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley, M. W. Barsoum, Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nat. Mater.* 2 (2003) 591.
  17. I. Tallo, T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical Behaviour of  $\alpha$ -Tungsten Carbide-Derived Carbon Based Electric Double-Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A208.
  18. K. Vaarmets, S. Sepp, J. Nerut, E. Härk, I. Tallo, E. Lust, Electrochemical and physical characterization of Pt–Ru alloy catalyst deposited onto microporous–mesoporous carbon support derived from  $\text{Mo}_2\text{C}$  at 600 °C. *J. Solid State Electrochem.* Trükis, online avaldatud 21.02.2013.  
DOI: DOI10.1007/s10008–013–2030–6
  19. E. Härk, V. Steinberg, S. Sepp, K. Vaarmets, J. Nerut, T. Kallio, K. Kontturi, E. Lust, Electrochemical and physical characterization of Pt activated micromesoporous vanadium carbide derived carbon electrodes in sulfuric acid solution. *J. Electrochem. Soc.* MS#JES-13-1218, revideerimisel.
  20. I. Tallo, T. Thomberg, K. Kontturi, A. Jänes, E. Lust, Nanostructured carbide-derived carbon synthesized by chlorination of tungsten carbide. *Carbon* 49 (2011) 4427.
  21. E. Härk, S. Sepp, P. Valk, K. Vaarmets, J. Nerut, R. Jäger, E. Lust, Impact of the Various Catalysts (Pt, Pt-Ru) Deposited onto Carbon Support to the Slow Oxygen Reduction Reaction Kinetics. *ECS Trans.* 45 (2013) 21.



22. N. Bussayajarn, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, Improvement of cathodic reaction of proton exchange membrane fuel cell by ozone. *Int. J. Hydrogen Energ.* 32 (2007) 392.
23. Z. Liu, X.Y. Ling, X. Su, J.Y. Lee Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalysts for a direct methanol fuel cell. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 8234.
24. W.-C. Chang, M.T. Nguyen Investigations of a platinum-ruthenium/carbon nanotube catalyst formed by a two-step spontaneous deposition method. *J. Power Sources* 196 (2011) 5811.
25. M. Tsuji, M. Kubokawa, R. Yano, N. Miyamae, T. Tsuji, M.S. Jun, S. Hong, S. Lim, S.H. Yoon, I. Mochida, Fast preparation of PtRu catalysts supported on carbon nanofibers by the microwave-polyol method and their application to fuel cells. *Langmuir* 23 (2007) 387.
26. T. T. H. Cheng, V. Colbow, S. Wessel, Impacts of Ru Dissolution and Crossover on PEMFC Performance and Anode Functionality. *ECS Trans.* 28 (2010) 243.
27. B. B. Damaskin, O. A. Petrii, Vvedenje v elektrokhimicheskuyu kinetiku, Vysshaya shkola, Moscow, 1983, pp. 1-400.
28. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto , 2001, pp.1- 850.
29. M. E Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, 2008, pp. 1-200.
30. A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. *Mod. Aspect. Electrochem.* 32 (2002) 143.
31. V. Lazarescu, A. Hubbard, P. Somasundaran (Eds.), *Cyclic Voltammetry at Electrode Surface*, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, 2002, pp. 1310 -1343.
32. J. H. Moore (Eds.), N. Spencer (Eds.), *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, Volume II: Methods, Taylor & Francis, Bristol, 2001, pp 963-2110.
33. D. H. Kim, K. Park, M. J. Park, H.-W. Jung, D. Y. Jang, Numerical analysis for verifying the performance of lens system in a scanning electron microscope. *Optik – Int. J. Light Electron Opt.* 121 (2010) 330.

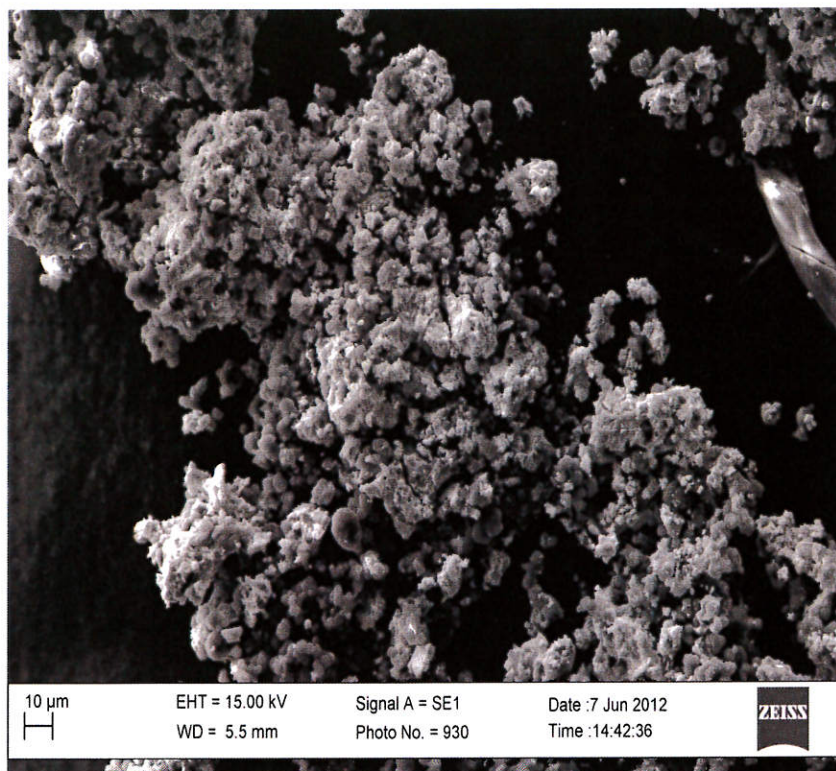


## Lisad

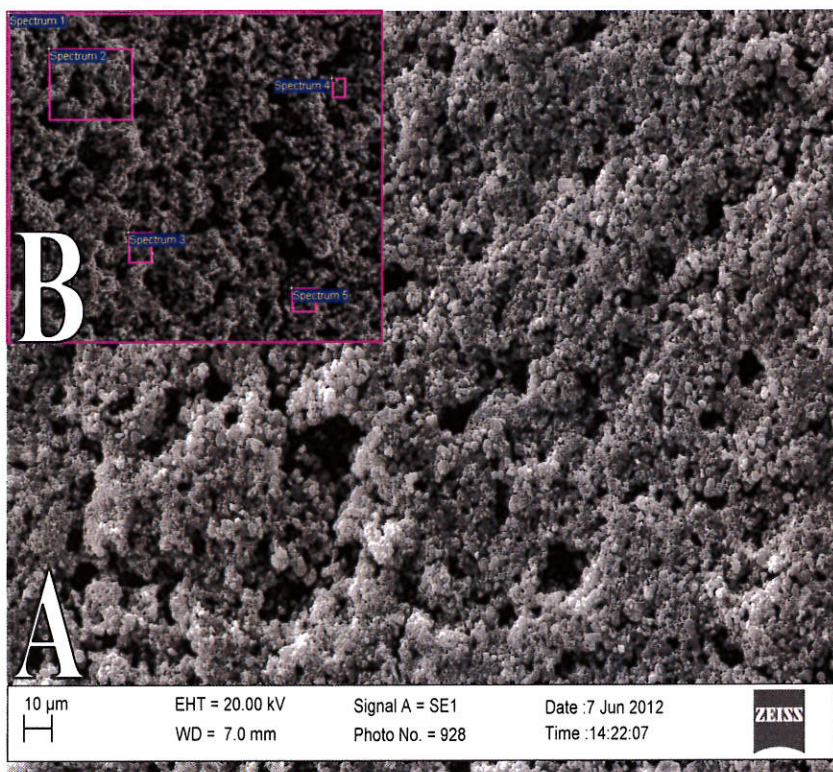


Joonis 8. Optilise mikroskoobiga tehtud pildid süsinikmaterjali C-ga kaetud klaassüsinikelektroodidest A) 1,7 kordne suurendus B) 5 kordne suurendus C) 20 kordne suurendus D) 50 kordne.



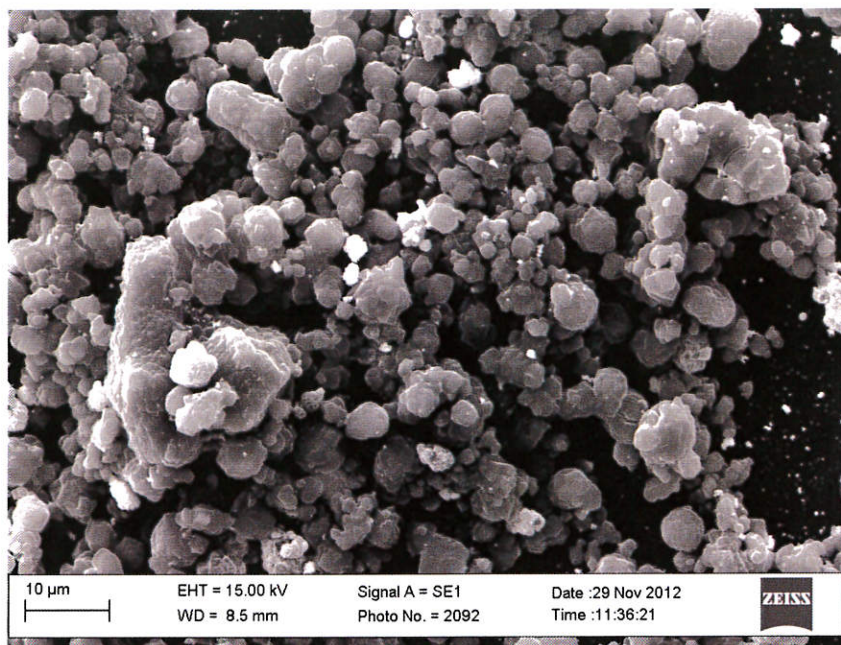


Joonis 9. Modifitseerimata süsinikust C valmistatud elektroodimaterjalist skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud pilt.

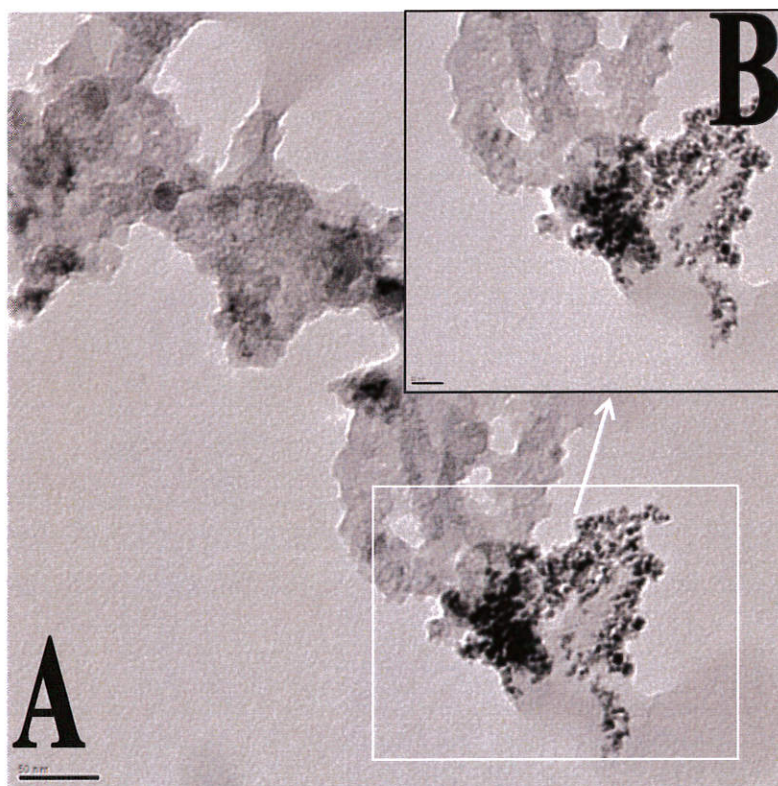


Joonis 10. RuC materjalist valmistatud katalüsaatori A) skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud pilt B) EDS mõõtmise analüüsipiirkonnad (analüüsi tulemused tabelis 1).

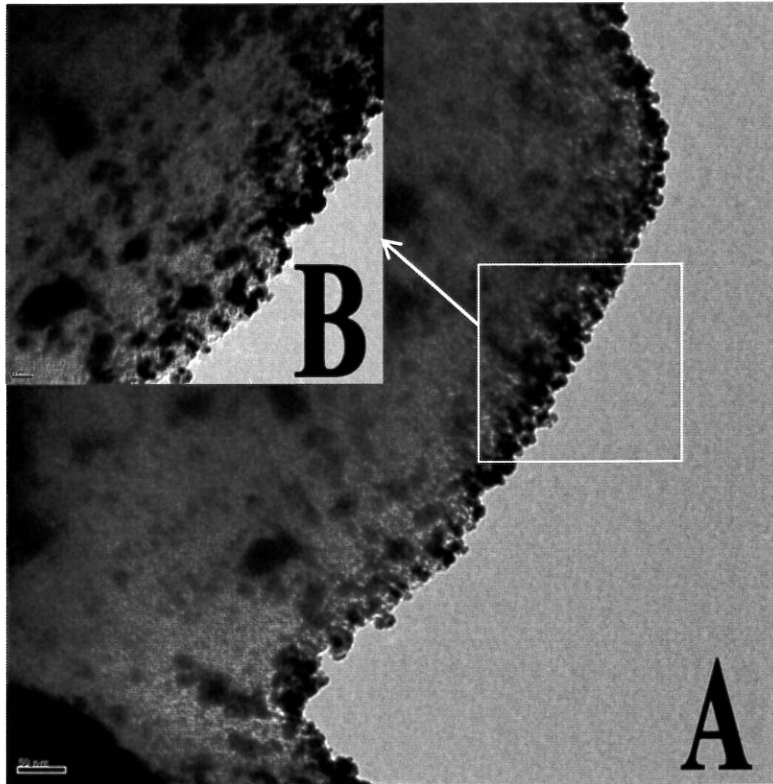




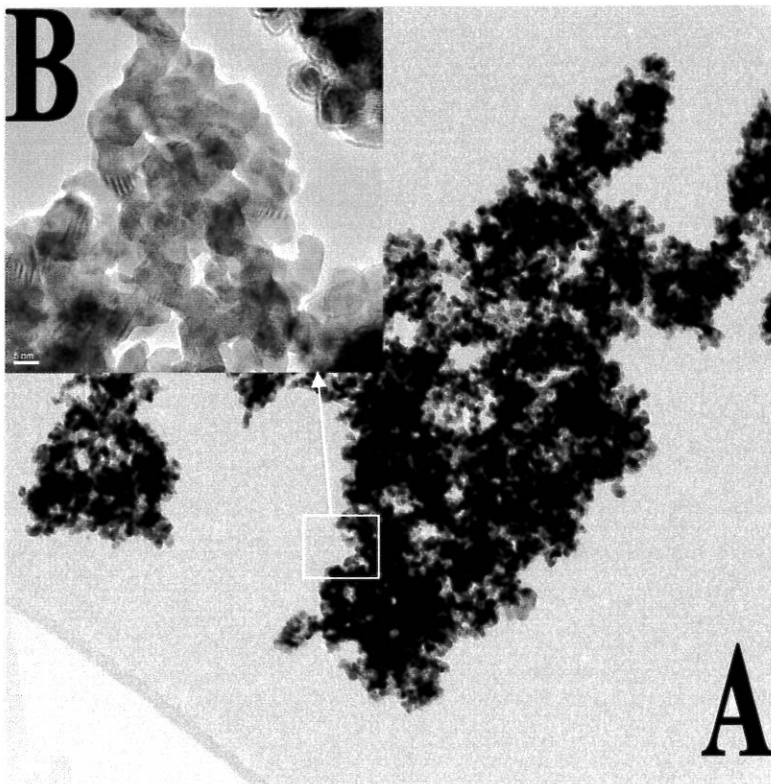
Joonis 11. PtC materjalist valmistatud katalüsaatori skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud pilt.



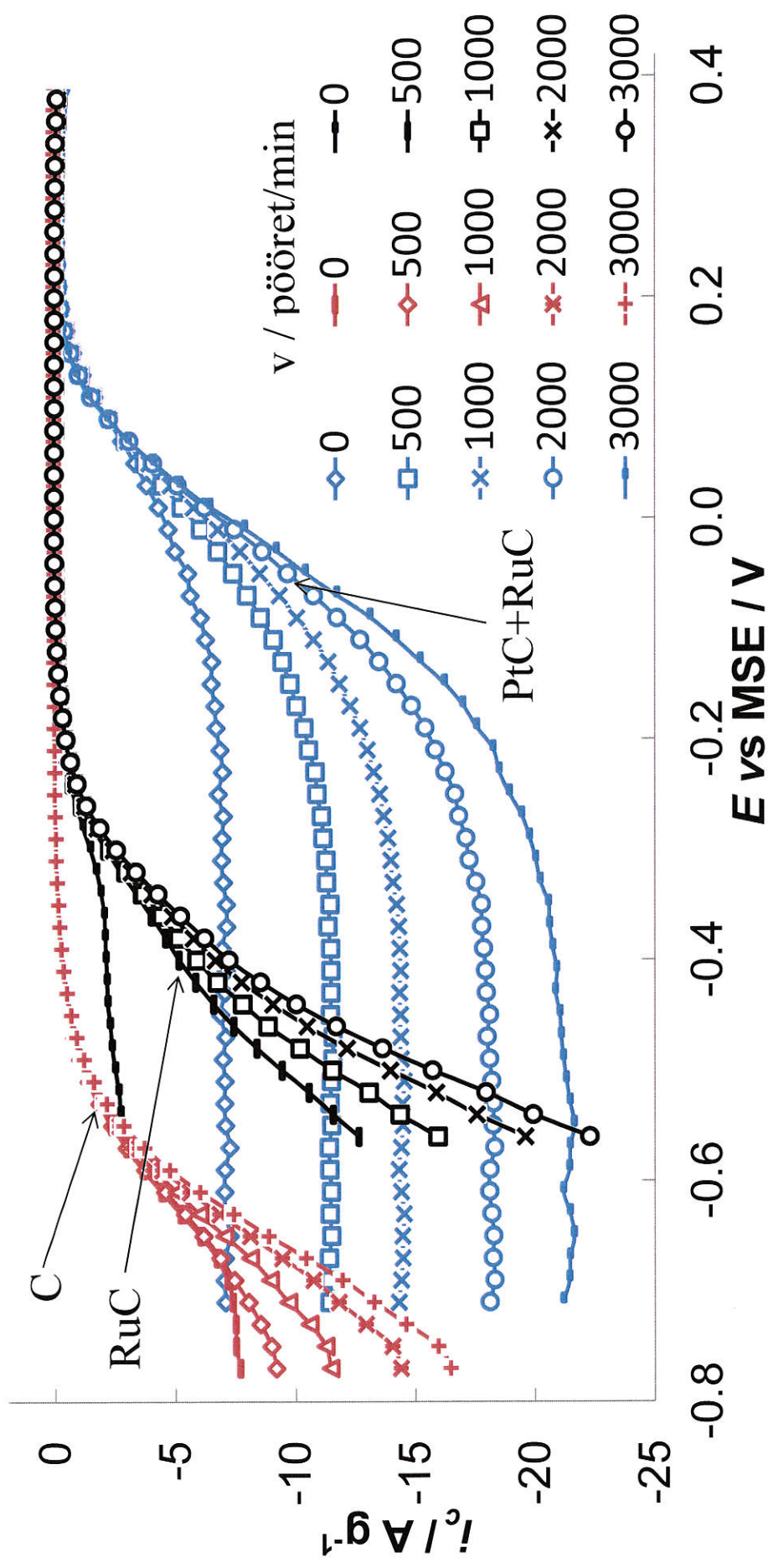
Joonis 12. Transmissioon-elektronmikroskoobiga tehtud pildid RuC katalüsaatorist A) 50 nm skaalas ja B) 20 nm skaalas.



Joonis 13. Transmissioon-elektronmikroskoobiga tehtud pildid PtC katalüsaatorist A) 50 nm skaalas ja B) 20 nm skaalas.

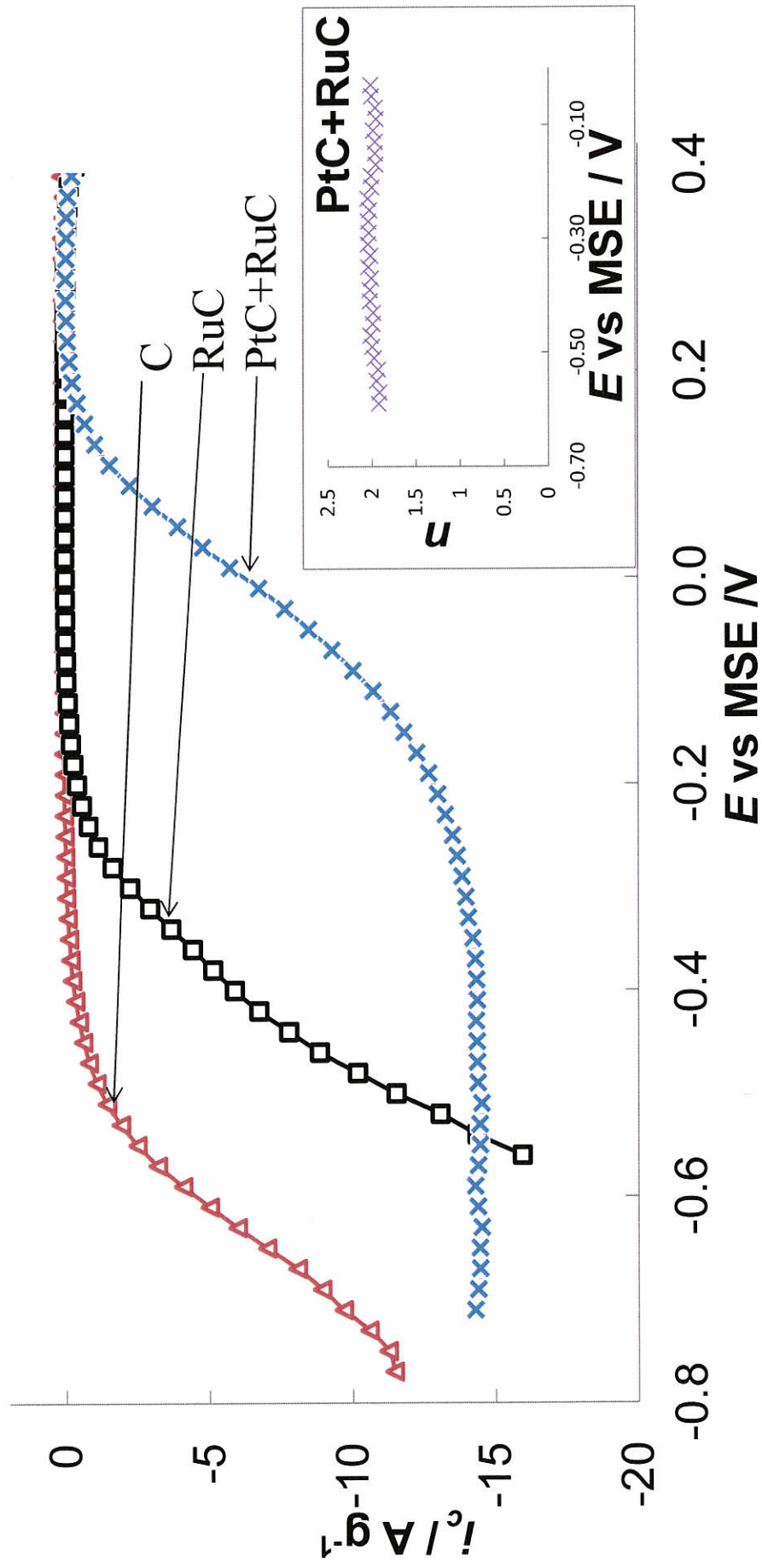


Joonis 14. Kõrglahutus transmissioon-elektronmikroskoobiga tehtud pildid PtC katalüsaatorist A) 20 nm skaalas ja B) 5 nm skaalas.



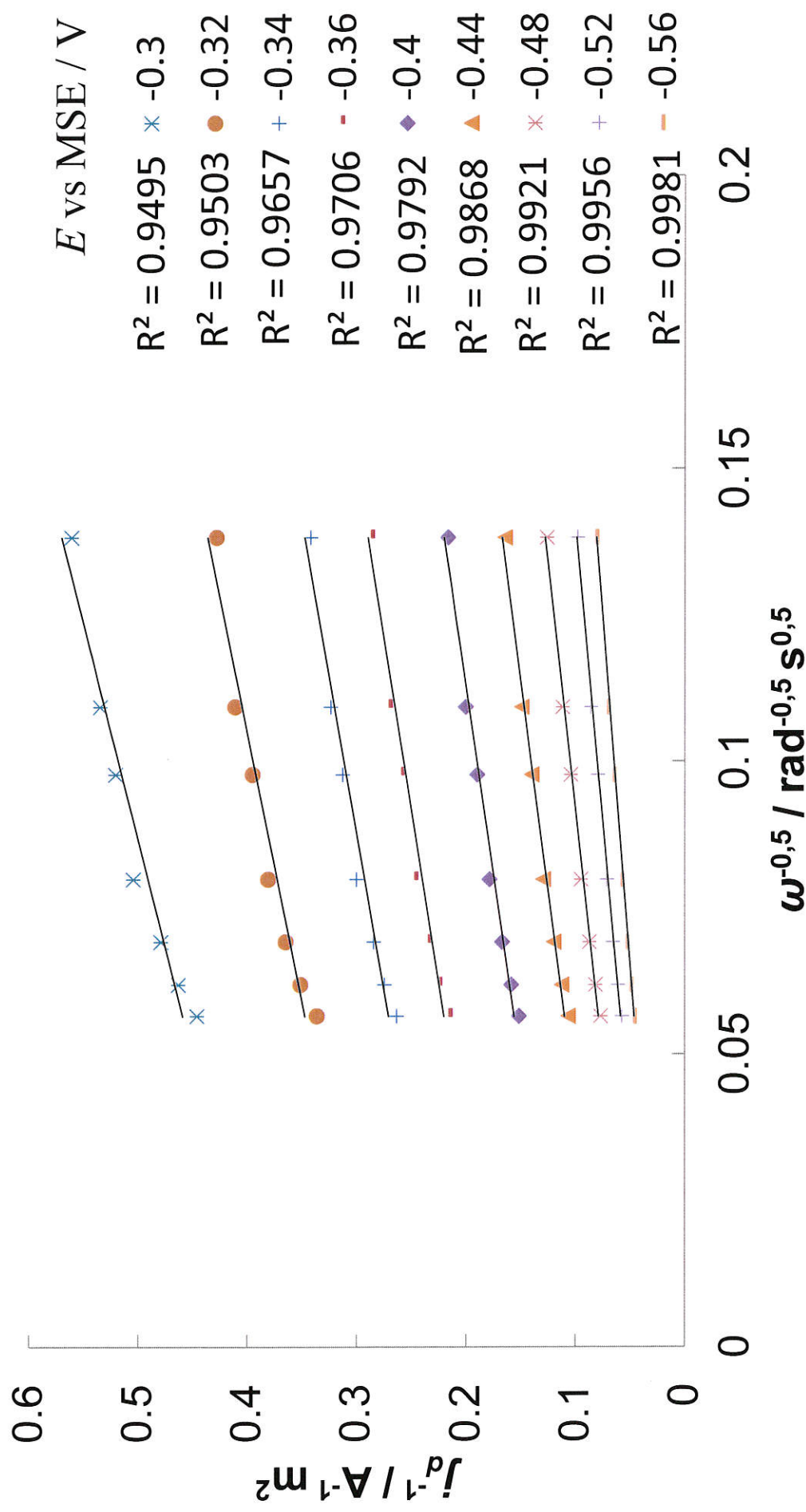
Joonis 15. Erinevate katalüsaatoritega (märgitud joonisel) kaetud elektroodide voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalist erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel (pöret/min) (märgitud joonisel) hapnikuga küllastatud 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vesilahuse keskkonnas (Ar keskkonnas mõõdetud voolud on lahutatud), laotuskiirusel 10 mV/s.



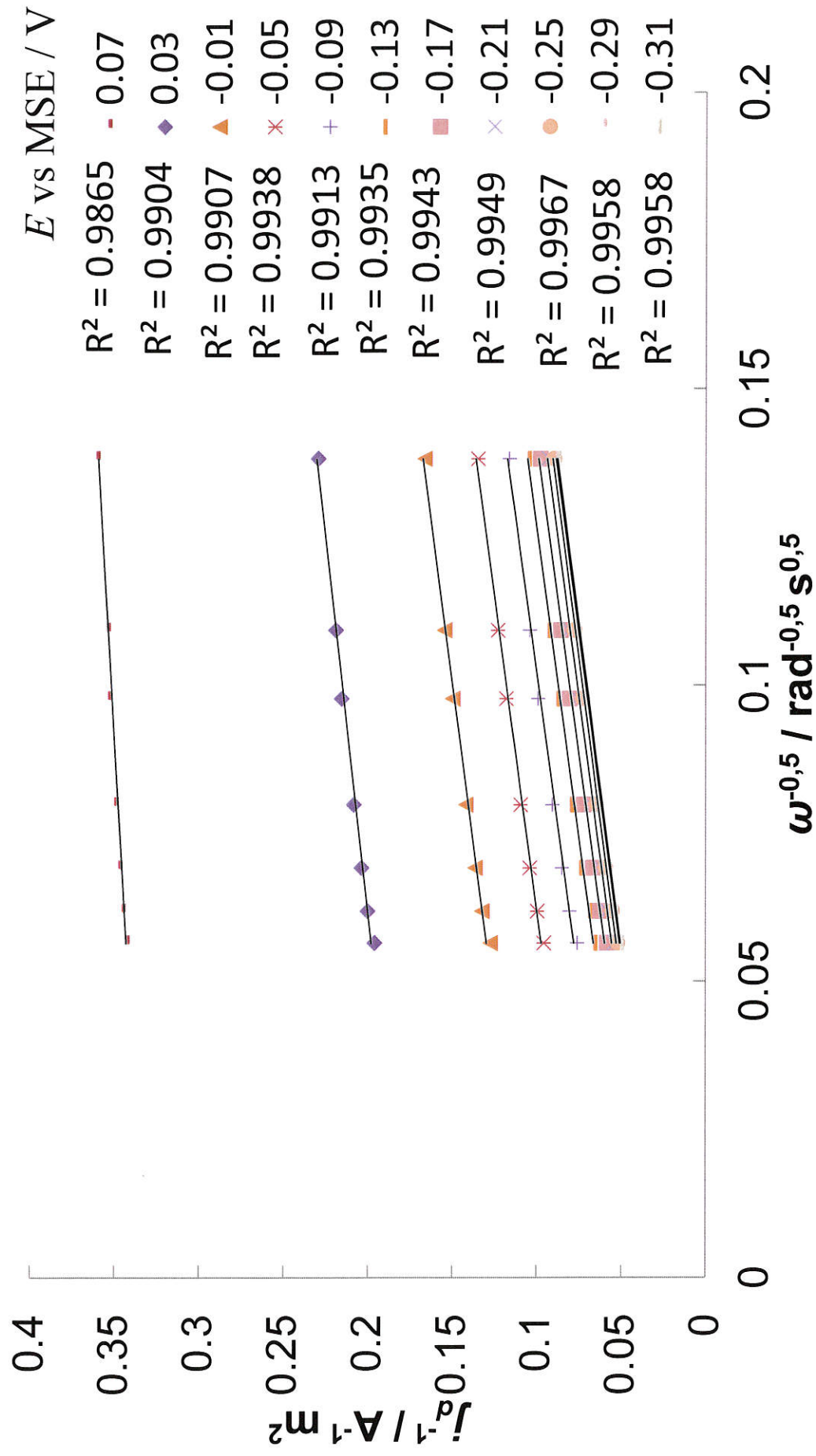


Joonis 16. Erinevate katalüsaatoritega (toodud joonisel) kaetud elektroodide voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalist elektroodi pöörlemiskiirusel 1000 pöörat/min hapnikuga küllastatud 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vesilahuse keskkonnas (Ar keskkonnas mõõdetud voolud on lahutatud), elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 10 mV/s. Sisendjoonis näitab PtC+RuC korral üleminevate elektronide arv, mis on leitud Koutecky-Levich'i meetodil.

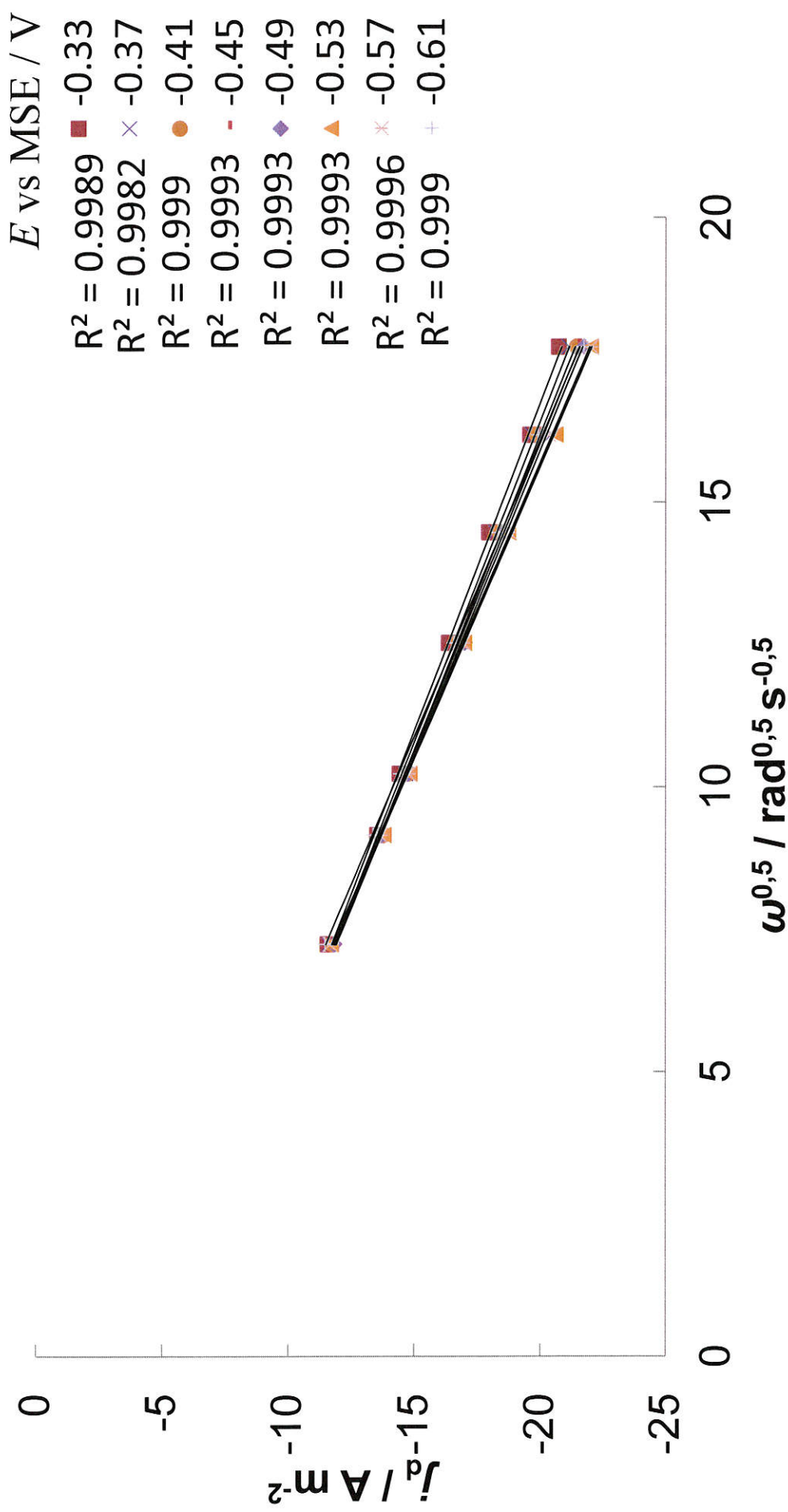




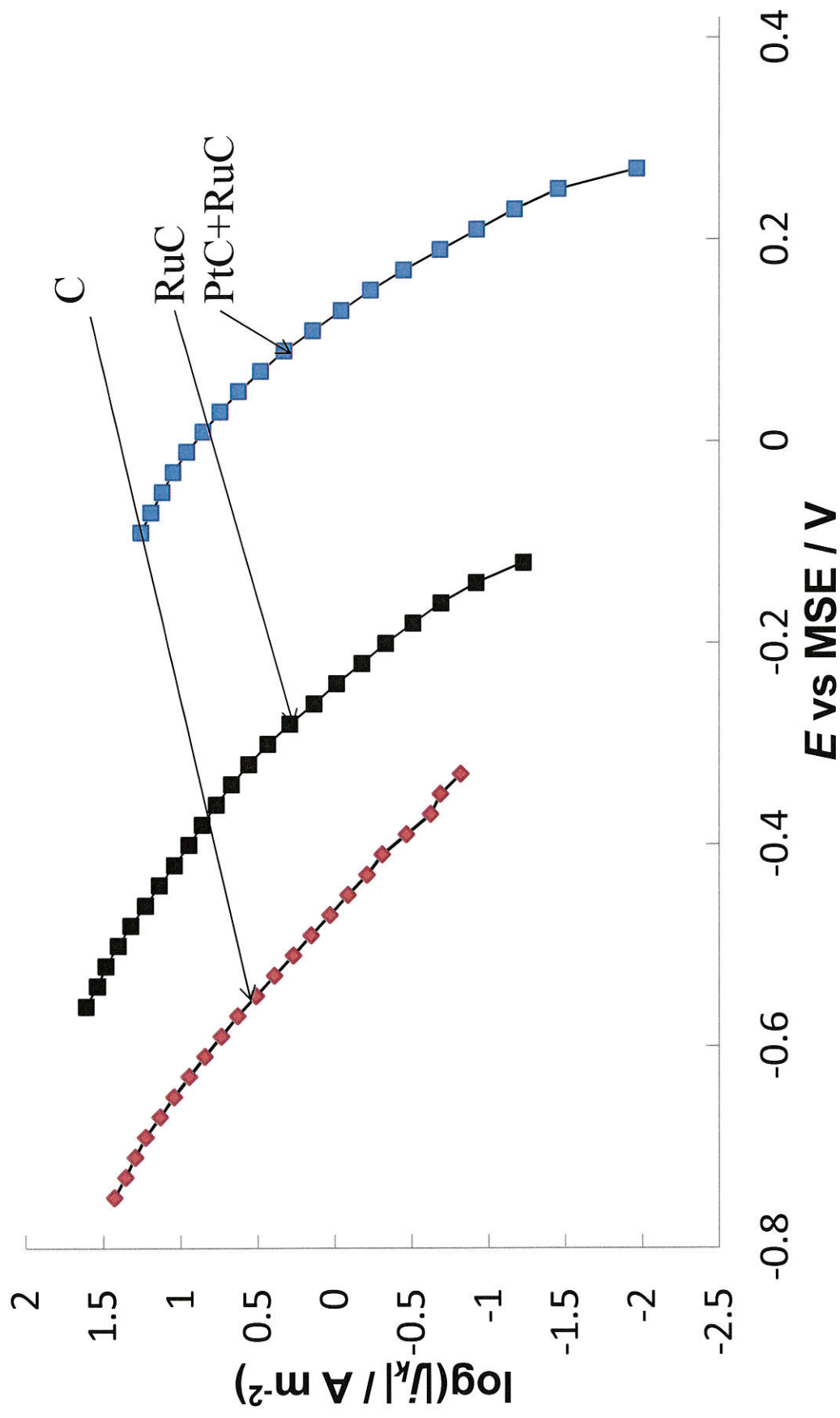
Joonis 17. Koutecky–Levich’i sõltuvused RuC katalüsaatori materjali korral erinevatel elektroodil potentsiaalidel (toodud joonisel).



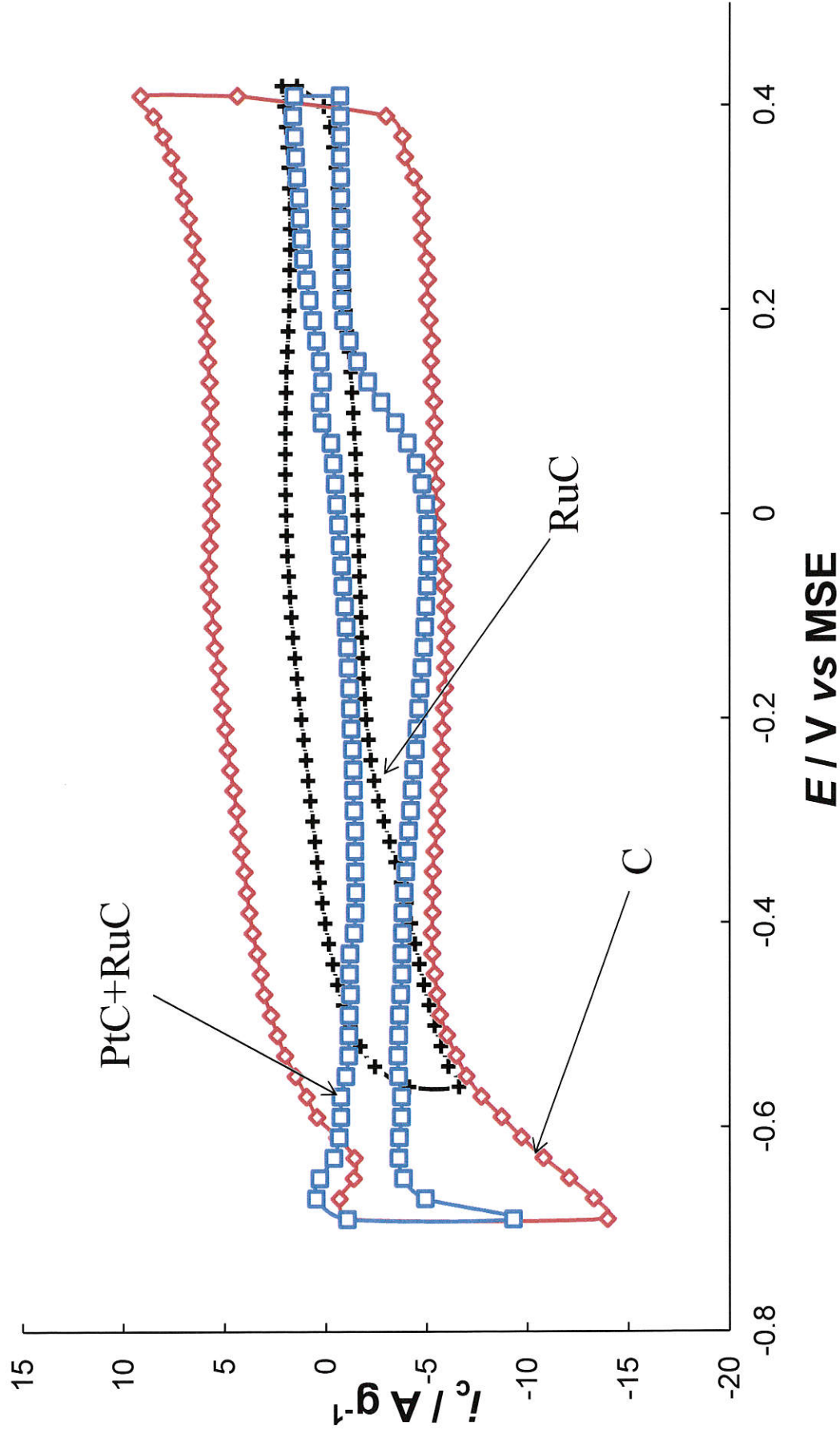
Joonis 18. Koutecky–Levich’i sõltuvused PtC+RuC katalüsaatori materjali korral erinevatel elektroodi potentsiaalidel (toodud joonisel).



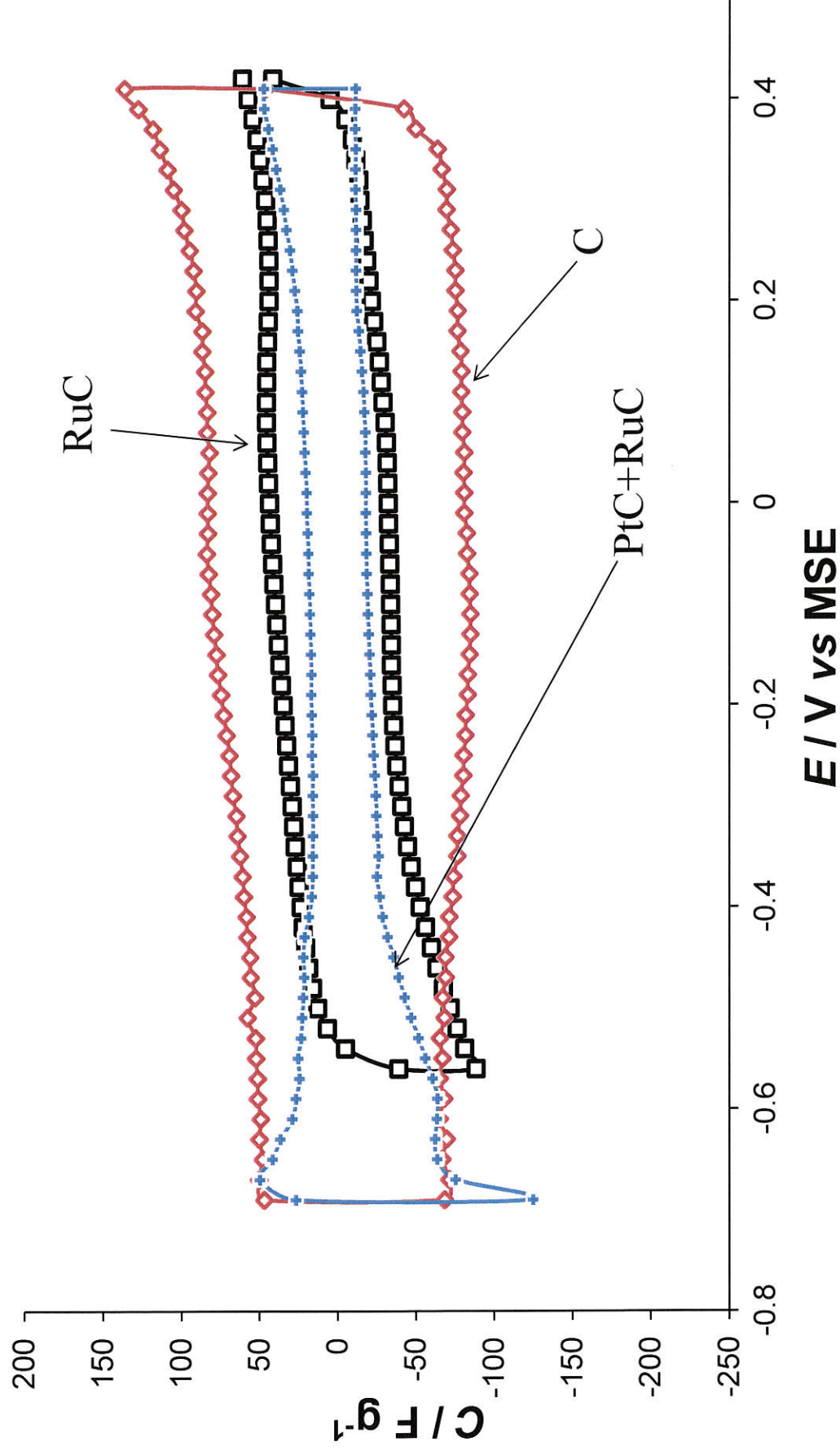
Joonis 19. Levich'i sõltuvused PtC+RuC katalüsaatori materjali korral erinevatel elektroodi potentsiaalidel (toodud joonisel).



Joonis 20. Erinevate katalüsaatoritega (toodud joonisel) kaetud elektrodide kineetilise voolutiheduse ( $|j_k|$ ) logaritmi sõltuvus elektroodi potentsiaalist.

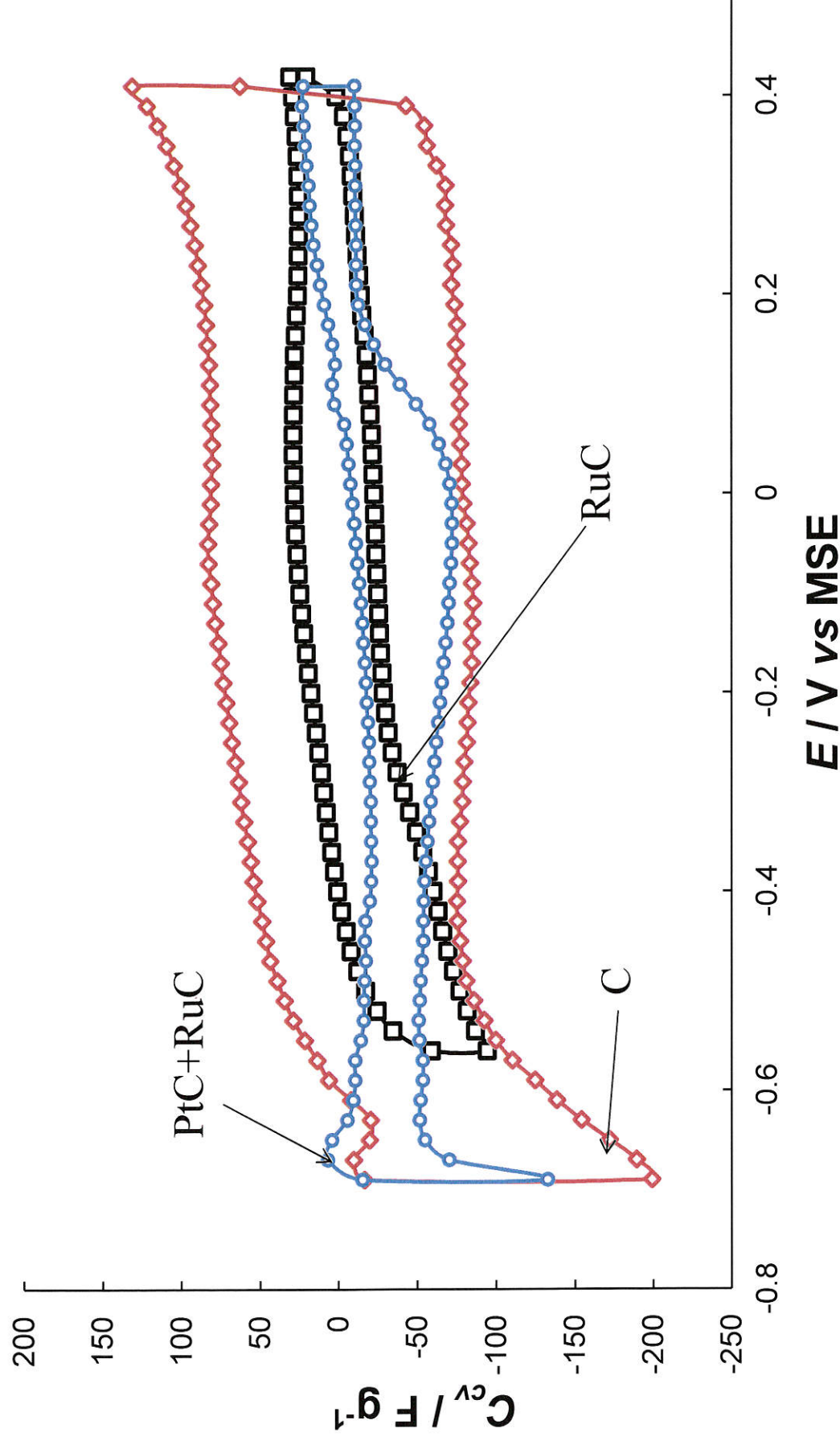


Joonis 21. Erinevate katalüsaatoritega (märgitud joonisel) kaetud elektroodide voolutiheduste sõltuvused elektroodide potentsiaalist elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 70 mV/s, hapnikuga küllastatud 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vesilahuse keskkonnas.

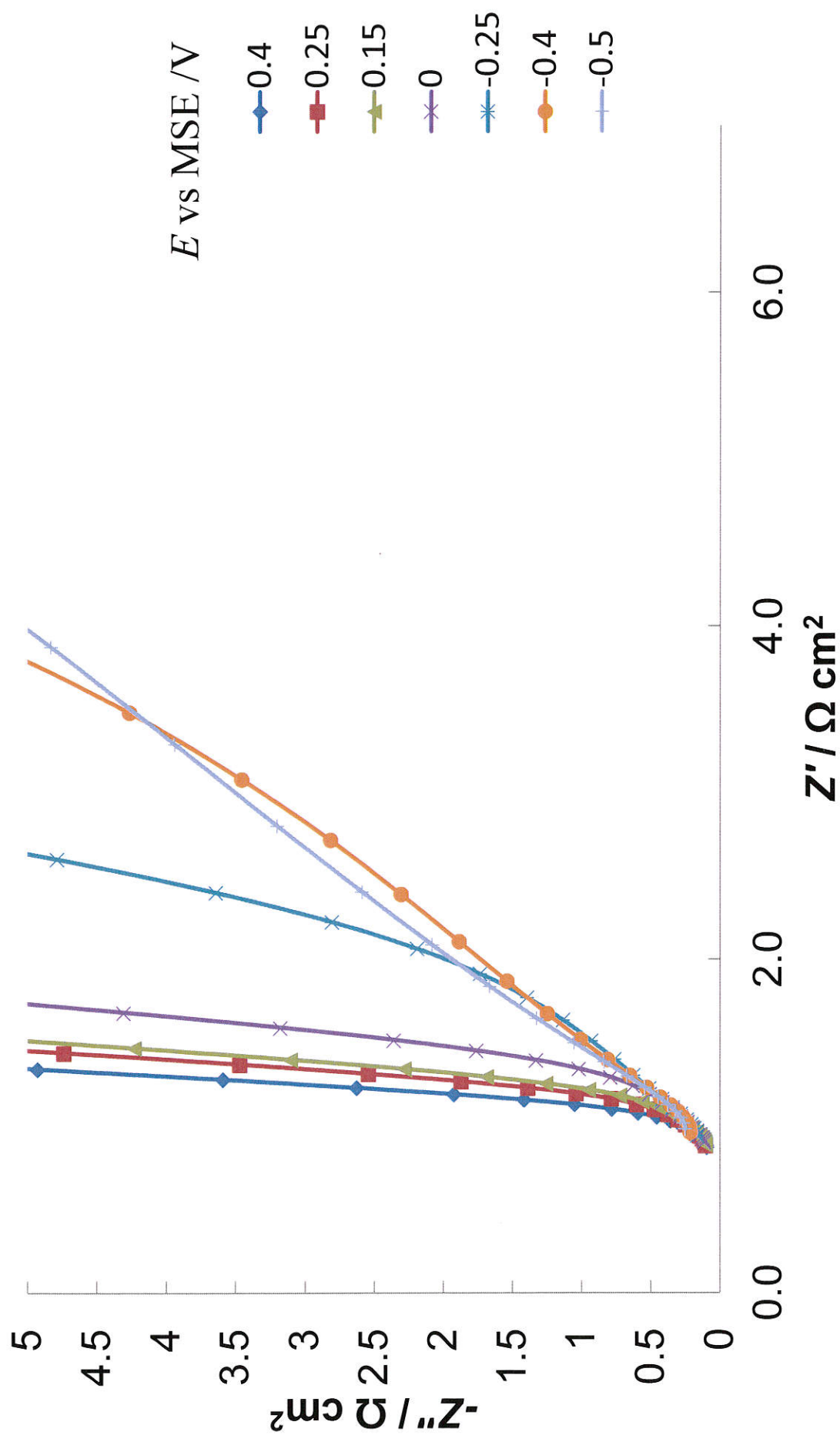


Joonis 22. Erinevate katalüsaatoritega (märgitud joonisel) kaetud elektroodide mahtuvuste sõltuvused elektroodi potentsiaalist elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 70 mV/s argooniga küllastatud 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vesilahuse keskkonnas.

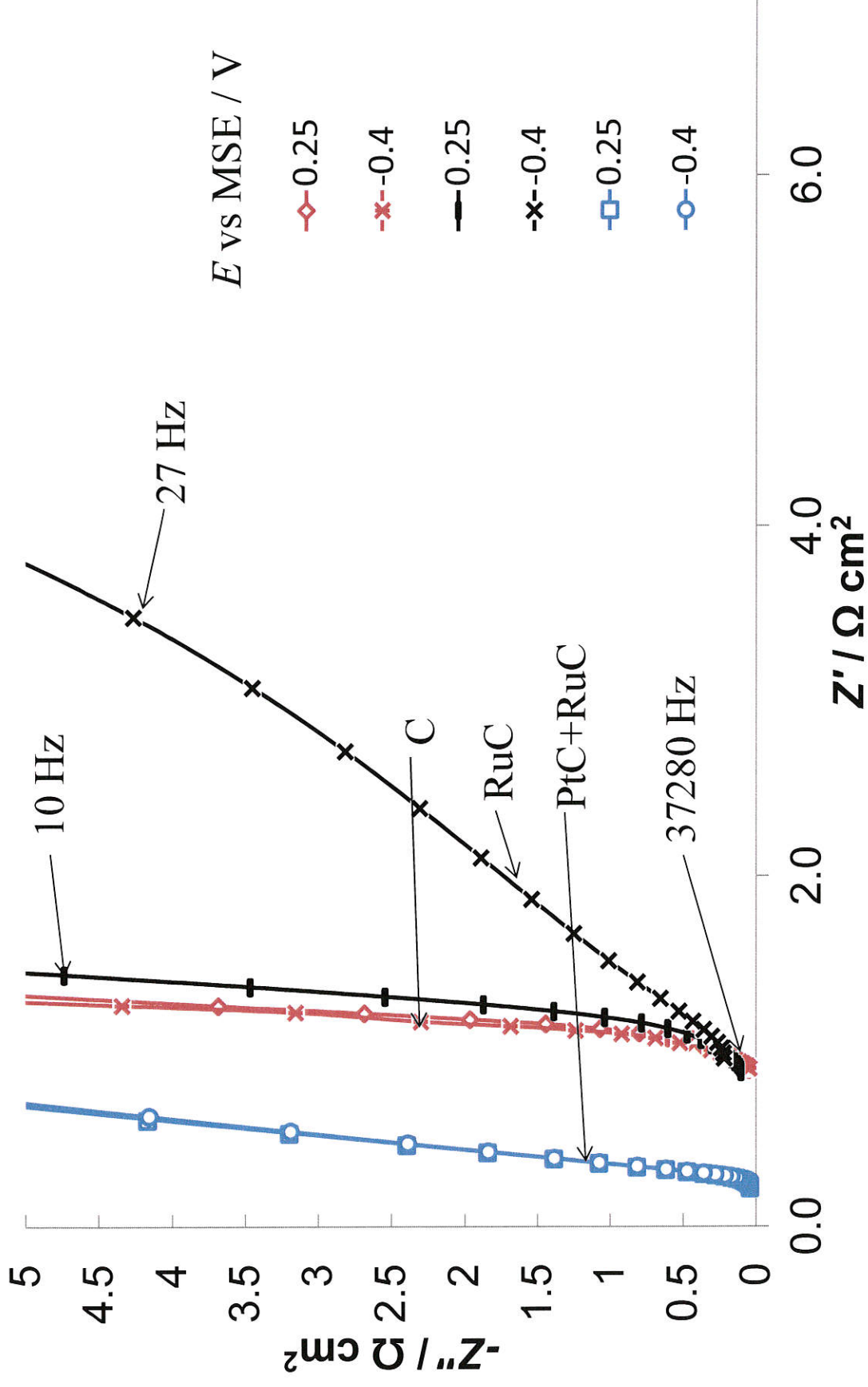




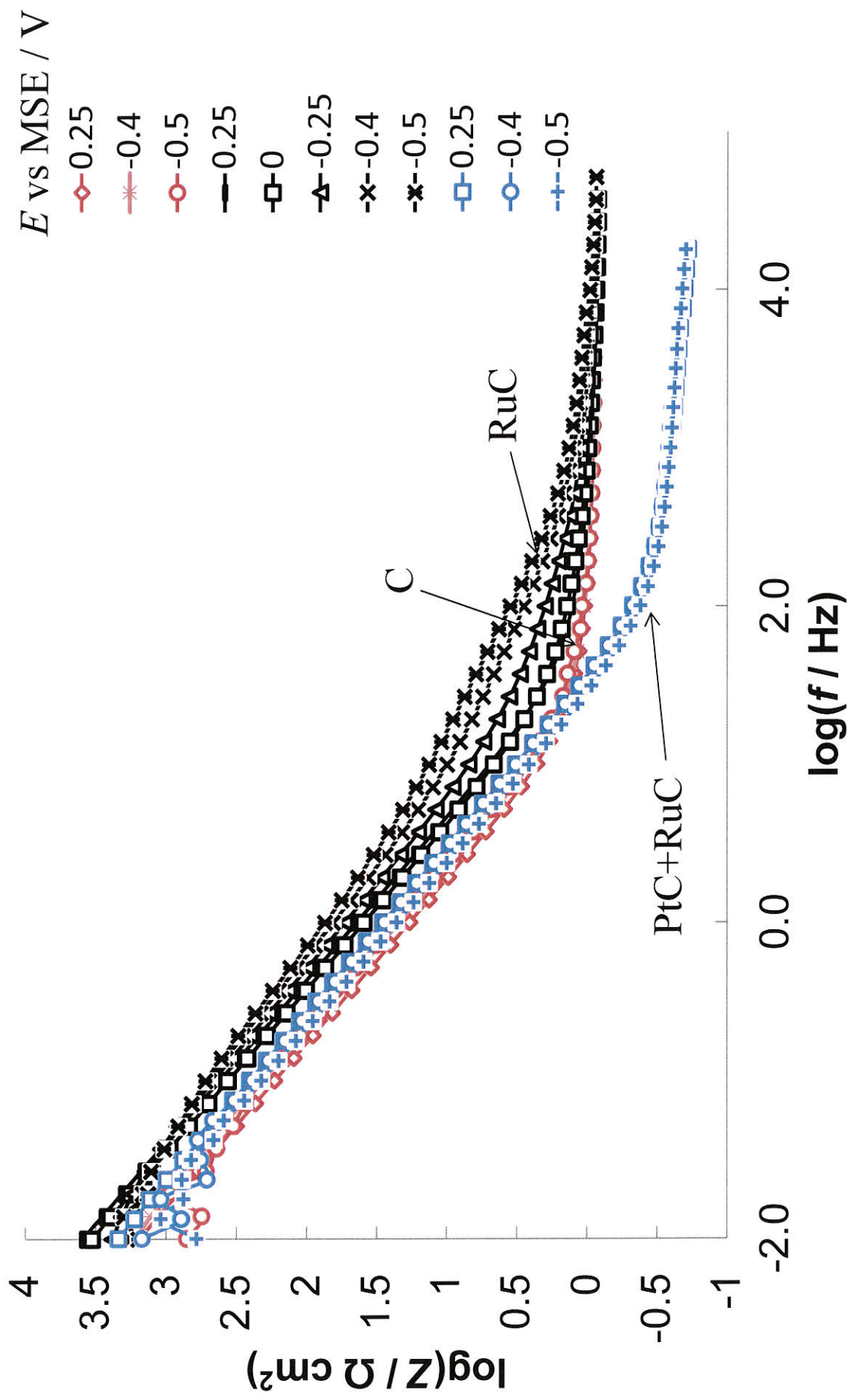
Joonis 23. Erinevate katalüsaatoritega (märgitud joonisel) kaetud elektrodide mahtuvuste sõltuvused elektroodi potentsiaalist elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 70 mV/s hapnikuga küllastatud 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vesilahuse keskkonnas.



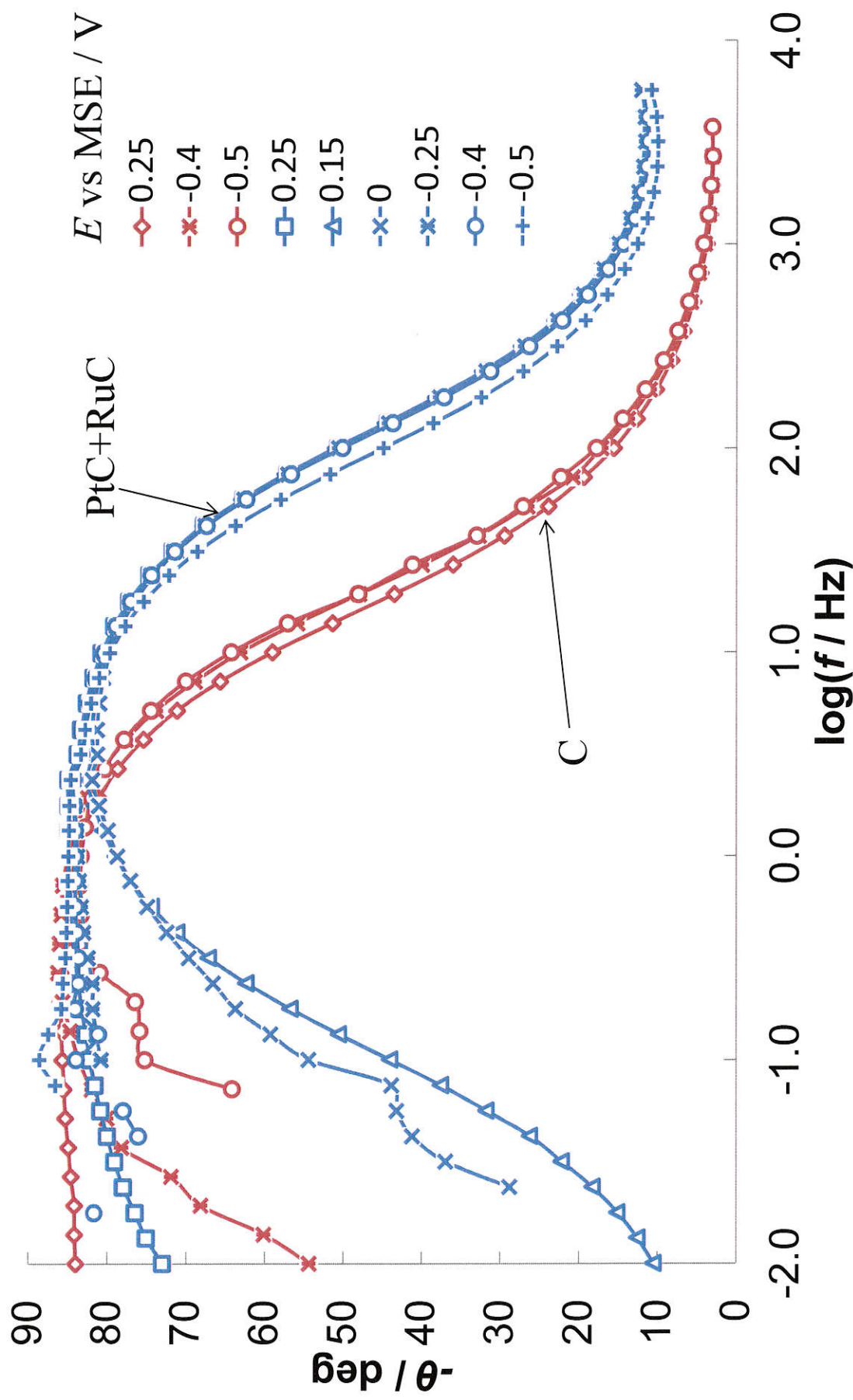
Joonis 24. Nyquist'i ( $-Z''$ ,  $Z'$ ) sõltuvused RuC katalüsaatori korral erinevatel elektroodi potentsiaalidel (märgitud joonisel) hapnikuga küllastatud 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vesilahuse keskkonnas.



Joonis 25. Nyquist'i ( $-Z''$ ,  $Z'$ ) sõltuvused erinevate katalüsaatorite korral (näidatud joonisel) hapnikuga küllastatud 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vesilahuse keskkonnas erinevatel elektroodi potentsiaalidel (märgitud joonisel).

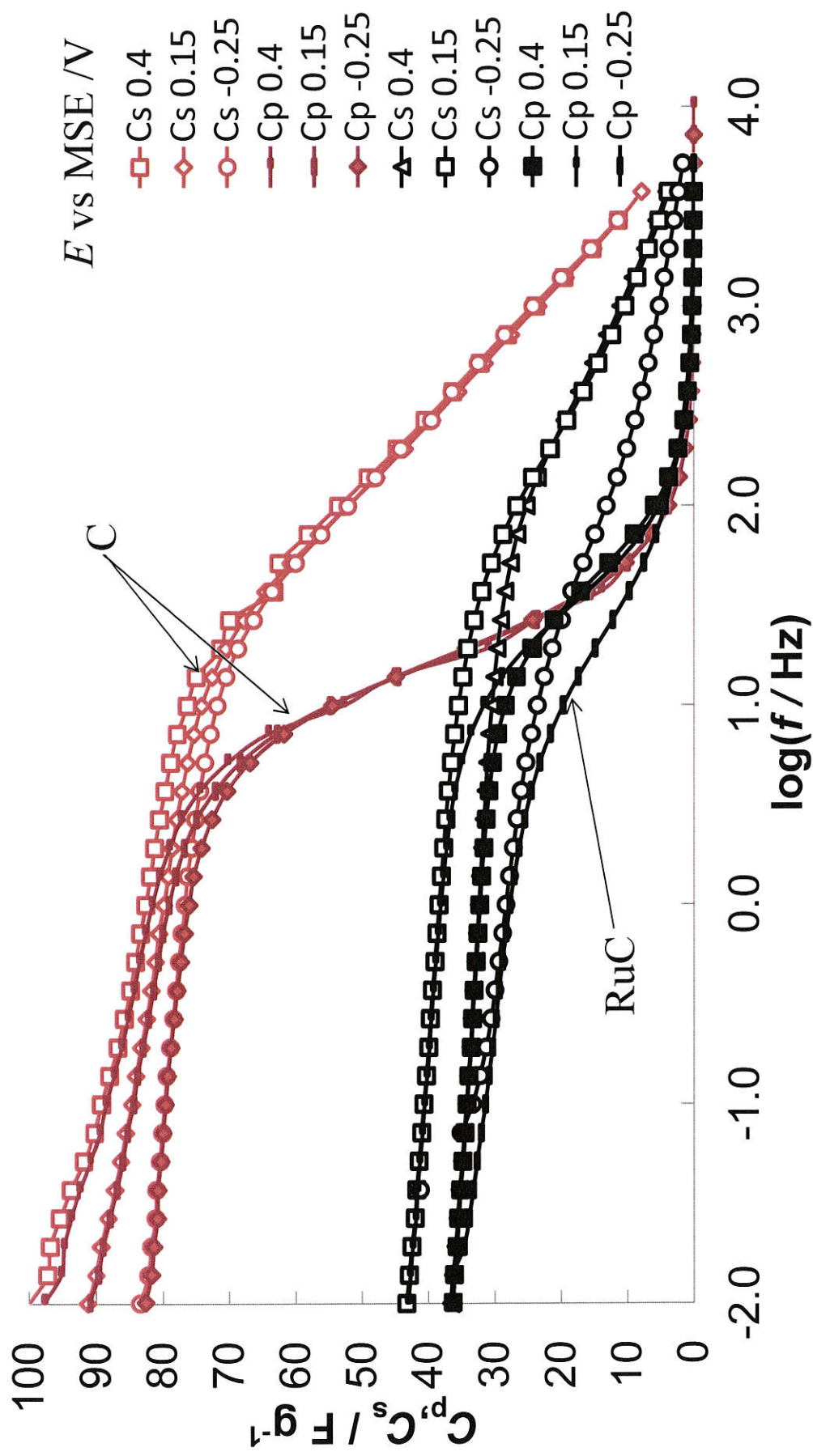


Joonis 26.  $\log|Z|$ ,  $\log(f)$  sõltuvus erinevate katalüsaatorite ( märgitud joonisel) korral hapnikuga küllastatud 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vesilahuse keskkonnas erinevatel elektroodi potentsiaalidel (märgitud joonisel).



Joonis 27. Faasinurga  $\theta$  sõltuvus  $\log(f)$  erinevate katalüsaatorite (märgitud joonisel) korral hapnikuga küllastatud 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vesilahuse keskkonnas erinevatel elektrodil potentsiaalidel (märgitud joonisel).





Joonis 28. Erinevate materjalide (toodud joonisel) paralleel- ja järjestikumahtuvuse ( $C_p$ ,  $C_s$ ) sõltuvused  $\log(f)$  hapnikuga küllastatud 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vesilahuse keskkonnas erinevatel elektroodi potentsiaalidel (märgitud joonisel).



**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Vahur Steinberg  
(sünnikuupäev: 14.06.1991)

(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
HAPNIKU REDUTSEERUMISE UURIMINE VOLFRAMKARBIIDIST SÜNTEESITUD  
ALUSMATERJALILE SADESTATUD RUTEENIUMI JA PLAATINA/RUTEENIUMI  
KATALÜSAATORITEL,

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on Eneli Härk,  
(*juhendaja nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2015** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.04.2013**

## Juhendaja arvamus Vahur Steinbergi bakalaureusetööle

### **„Hapniku redutseerumise uurimine volframkarbiidist sünteesitud alusmaterjalile sadestatud ruteeniumi ja plaatina/ruteeniumi katalüsaatoritel“**

Vahur Steinbergi bakalaureuse töö käsitleb hapniku redutseerumise uurimist volframkarbiidist sünteesitud alusmaterjalile sadestatud ruteeniumi ja plaatina/ruteeniumi katalüsaatoritel. Töö teema on igati aktuaalne arvestades üha suurenevat tähelepanu ja vajadust välja töötada efektiivsemaid energia muundureid (kütuseelemente) igapäevaseks kasutamiseks. Hapniku elektroredutseerumine on üks olulisemaid elektrokeemilisi reaktsioone. Sellel põhineb kütuseelementides elektrienergia tootmine, vesinikperoksiidi tööstuslik süntees, metall/õhk patareid ning hapniku andurid. Hapniku redutseerumine toimub kütuseelemendi katoodil suure ülepingeaga, mis vähendab elemendi efektiivsust. Redutseerumisreaktsiooni kiirust saab tõsta ja kütuseelemendi efektiivsust parandada sobiva katalüsaatori kasutamisega, mida Vahur oma töös tegi.

Konkreetne töö oli ettevalmistuseks põhjalikumale uurimusele madaltemperatuursete kütuseelementide väljatöötamise vallas, mis oleksid kasutatavad nii happelises ja ka edaspidi eelkõige aluselises keskkonnas.

Töö tegemist alustas Vahur Steinberg juba sügissemestri alguses ja töö toimus regulaarselt, mistõttu on õnnestunud vältida liigset kiirustamist nii eksperimendi läbiviimisel, kui ka töö kokku kirjutamisel. Sellest tulenevalt on saadud tulemused usaldusväärsed ja ka edaspidi kasutatavad. Peab rõhutama, et Vahur oli oma töös iseseisev, seda nii eksperimendi läbiviimisel kui ka kirjandusega töötamisel. Vajalikku kirjandust otsis ta ise vastavalt püstitatud oletustele. Samuti täiendas Vahur end füüsikaliste uurimismeetodite osas iseseisvalt. Seetõttu on minul, kui juhendajal kindel soov temaga ka edaspidi magistrantuuris koos töötada.

Arvestades kõike eelnevat väärrib Vahur Steinberg eduka kaitsmise korral kindlasti kõrgeimat hinnet A (suurepärase).

29.05.2013



Eneli Härk  
TÜ Loodus – ja tehnoloogiateaduskond,  
Keemia instituut,  
füüsikalise ja elektrokeemia assistent